

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>5</sup> :  <b>H01B 1/00</b>	<b>A1</b>	(11) International Publication Number: <b>WO 92/22911</b>  (43) International Publication Date: 23 December 1992 (23.12.92)									
<p>(21) International Application Number: PCT/US92/04167</p> <p>(22) International Filing Date: 19 May 1992 (19.05.92)</p> <p>(30) Priority data:</p> <table border="0"><tr><td>714,165</td><td>12 June 1991 (12.06.91)</td><td>US</td></tr><tr><td>800,555</td><td>27 November 1991 (27.11.91)</td><td>US</td></tr><tr><td>800,559</td><td>27 November 1991 (27.11.91)</td><td>US</td></tr></table> <p>(60) Parent Application or Grant (63) Related by Continuation US Filed on 12 June 1991 (12.06.91) 714,165 (CIP)</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): UNIAX CORPORATION [US/US]; 5375 Overpass Road, Santa Barbara, CA 93111 (US).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only) : CAO, Yong [CN/US]; 6739 El Collegio Road, Apt. 215, Goleta, CA 93117 (US). SMITH, Paul [NL/US]; 2318 Anacapa Street, Santa Barbara, CA 93105 (US). HEEGER, Alan, J. [US/US]; 1042 Las Alturas Road, Santa Barbara, CA 93103 (US).</p>		714,165	12 June 1991 (12.06.91)	US	800,555	27 November 1991 (27.11.91)	US	800,559	27 November 1991 (27.11.91)	US	<p>(74) Agent: BENZ, William, H.; Morrison &amp; Foerster, 545 Middlefield Road, Suite 200, Menlo Park, CA 94025 (US).</p> <p>(81) Designated States: AT, AT (European patent), AU, BB, BE (European patent), BF (OAPI patent), BG, BJ (OAPI patent), BR, CA, CF (OAPI patent), CG (OAPI patent), CH, CH (European patent), CI (OAPI patent), CM (OAPI patent), CS, DE, DE (European patent), DK, DK (European patent), ES, ES (European patent), FI, FR (European patent), GA (OAPI patent), GB, GB (European patent), GN (OAPI patent), GR (European patent), HU, IT (European patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (European patent), MC (European patent), MG, ML (OAPI patent), MN, MR (OAPI patent), MW, NL, NL (European patent), NO, PL, RO, RU, SD, SE, SE (European patent), SN (OAPI patent), TD (OAPI patent), TG (OAPI patent), US.</p> <p>Published With international search report.</p>
714,165	12 June 1991 (12.06.91)	US									
800,555	27 November 1991 (27.11.91)	US									
800,559	27 November 1991 (27.11.91)	US									
<p>(54) Title: PROCESSIBLE FORMS OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYANILINE AND CONDUCTIVE PRODUCTS FORMED THEREFROM</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Compositions of electrically conductive substituted and unsubstituted polyanilines in nonconductive substrates such as polymers or polymer plus solvents with protonic acids are disclosed as are methods of forming such compositions and use of same to form conductive articles.</p>											

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-508390

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 73/00	N T B	9285-4 J	
C 0 8 L 79/00	L Q Z	9285-4 J	
H 0 1 B 1/12	G	7244-5 G	
5/16		7244-5 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願平5-500859
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)5月19日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)12月13日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 4 1 6 7
(87) 国際公開番号	W O 9 2 / 2 2 9 1 1
(87) 国際公開日	平成4年(1992)12月23日
(31) 優先権主張番号	7 1 4 , 1 6 5
(32) 優先日	1991年6月12日
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)
(31) 優先権主張番号	8 0 0 , 5 5 5
(32) 優先日	1991年11月27日
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)

(71) 出願人	ユニアックス コーポレーション アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111 サンタ バーバラ, オーバーパス ロード 5375
(72) 発明者	カオ, ヤング アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117 ゴレタ, エイビーティール, 215, エル コレジオ ロード 6739
(72) 発明者	スミス, ボール アメリカ合衆国 カリフォルニア 93105 サンタ バーバラ, アナカパ ストリート 2318
(74) 代理人	弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

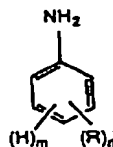
(54) 【発明の名称】 加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

## (57) 【要約】

導電性の置換されたまたは置換されていないポリアニリンを非導電性の基材、例えばポリマー類またはプロトン酸を含有する溶媒を加えたポリマーに含有する組成物をこのような組成物の形成方法および導電性物品の形成における同組成物の使用とともに開示する。

## 請求の範囲

1. 効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸を有する混合物中に十分にそれらと混合した、フィルムを形成し得る程度の分子量のポリアニリンを有する、非導電性または半導電性の基材を含有する、導電性高分子組成物であって、該プロトン酸の対イオンは該基材と適合するように官能化され、そして該高分子組成物に導電性を付与するポリアニリンとの複合体を形成する、組成物。
2. 前記基材が11以下の誘電率を有し、および該ポリアニリン複合体が約 $10^{-3} \text{ S-cm}^{-1}$ 以上の導電率を有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物。
3. 前記基材が非極性または弱極性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
4. 前記基材が官能化した対イオンを溶存する溶媒を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
5. 前記基材が官能化した対イオンと適合するバルクポリマーである、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
6. 前記基材が、官能化した対イオンと適合するバルクポリマーおよび溶媒の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前記ポリアニリンおよび前記官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む連続相を含有するマイクロ構造を有する、請求項2に記載



ここで:

$n$  は0から4の整数;

$m$  は1から5の整数で、ただし  $n$  および  $m$  の合計は5;

$R$  は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の2つの  $R$  置換基が一緒になって、アルキレンまたは3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成するアルケニレン基であり、該環は一つまたはそれ以上の置換、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

11. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、

の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリンおよび少なくとも約 $10^{-1} \text{ S-cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリンおよび少なくとも約 $3 \times 10^3 \text{ S-cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前記ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの重合によって調製されるおよそ10,000以上の重量平均分子量を有するポリアニリンである、請求項2に記載の導電性高分子組成物:

(以下余白)

前記  $m$  が5に等しくおよび  $n$  が0である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

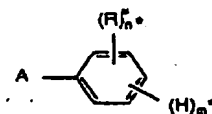
12. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから誘導され、前記  $n$  が0以上である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

13. 前記対イオンが次式VI-VIIである、請求項3に記載の導電性高分子組成物:



VI

または



VII

ここで:

$A$  はスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

$n^+$  は0から5の整数;

$m^+$  は1から4の整数で、ただし  $n^+$  および  $m^+$  の合計は

6:

R<sub>1</sub>は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、5からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル；または、置換された、または置換されていない3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環であって、該環は、1つまたはそれ以上の窒素、酸素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る、例えばチオフェニル、ピロリル、フラニル、ピリジニルであり；または、多数のA単位が付加したポリマー骨格。

R\*は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、

アミノ)-1-エタン-からなる群から選択される；およびC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および5から95重量パーセントの量で該ポリアニリンと複合体を形成し、およそ10<sup>-5</sup>S-cmと同じか、それより大きい導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上の非プロトン酸を含有する、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、5から95重量パーセントの量で前記ポリアニリンと複合体を形成するp-デシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ10<sup>-5</sup>S-cmと同じかまたはそれより大きい導電率を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキレフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-デシルレソルシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルp-デシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエタシラート  

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$$
 ここでx=10-14、n=1.3；x=6.8、n=1.0；x=10-12、n=3；x=6-8、n=2；ポリ(オキレ-1,3-エタシラール)、アルファ(ノニルフェノキレ)

シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり；または、任意の2つのR置換基が一緒になって、3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルキレン基またはアルケニレン基、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1つまたはそれ以上の窒素、酸素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

14. Aがスルホン酸である、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

15. m\*が4であり、およびn\*が1であり、および対イオンがR\*を含有し、ここでR\*は同一かまたは各存在ごとに異なり、2からおよそ14までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシであって、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルである、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

16. ポリアニリン、および、スルホン酸HOSO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、ここでR<sub>1</sub>は、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-, C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>-, 4-デシルベンゼン、(1,3)-10-カンホル-, エチルベンゼン-, 0-アニシジン-5-, p-クロロベンゼン-, ヒドロキシベンゼン-, トリクロロベンゼン-, 3-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-, 4-ニトロトルエン-2-, ジノニルナフタレン-, 4-モルホリンエタン-, および1-〔トリス(ヒドロキシメチル)メチル〕

-6-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエタシラートアンモニウム塩からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。

19. 加工し得る液状導電性高分子組成物であって、前記溶媒が溶解状、融解状、あるいは液状のバルクポリマーまたはプレポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記溶媒が付加的に液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項19に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

21. 前記溶媒が有機溶媒である、請求項20に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

22. 前記溶媒の誘電率が約2より小さく、ここで、前記溶媒がおよそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、鉱物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブromoホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、スチレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択される、請求項21に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

23. 前記可塑剤が4-ヘキシルオキシフエノール、1-ベン  
タデシルフエノール、ニルフエノール、4-ドデシルレソ  
シノール、4-(*tert*-オクチル)フエノール、2,6-*di-tert*-  
チル-4-メチルフエノール、2,6-ジメチルフエノール、2,6-ジ  
メチルフエノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチル  
p-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネ  
ート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミン  
アルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデ  
カノール、1-ドコサノール、次の化学式のエトキシラート  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、ここで  $x=10-16$ 、  
 $n=1, 2$ ;  $x=5, 6$ 、 $n=1, 0$ ;  $x=10-12$ 、 $n=3$ ;  $x=6-8$ 、 $n=2$ ; ポリ  
(オキシ-1,2-エタンジール)、アルファ(ニルフエノキシ)  
-ω-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシ  
ラートアンモニウム塩からなる群から選択される。請求項2  
0に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

24. 前記ポリマーが、ポリエチレン類、イソタクチックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(エチルビニルアセテート)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ビニレン共重合体類、ポリ(塩化ビニル)、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリカーボネート類、ポリ(エチレンテレフタレート)、アクリロニトリルのホモ重合体類および共重合体類、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ナイロン11、ナイロン6、ナイロン6、ナイ

メルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、テカヒドロナフタレン、スチレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジアルコール、エポキシ類、およびアクリレート類からなる群から選択される、請求項28に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

30. 官能化したプロトン酸が22と等しいかまたはそれより小さい誘電率を有す液体であり、明記プロトン酸が基材として十分に適している、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

31. ポリアニリン、および、該ポリアニリンと複合体を形成する官能化したプロトン酸を含有し、およそ  $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  と等しいかまたはそれより大きい導電率および485から475nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、請求項1-18に記載の導電性高分子物質。

3.2. 請求項1に記載の導電性高分子化合物であって、 $10^{-8}$  S-cm<sup>-1</sup>より小さい導電率および室温で22またはそれより小さい誘電率を有し、効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸を有する混合物中に十分に混合されたフィルムを形成し得る極の分子量のポリアニリンを有し、該プロトン酸の対イオンが該基材と適合し、ポリアニリンと複合体を形成し、導体に、およそ $10^{-8}$  S-cm<sup>-1</sup>より大きな導電性を付与し、該導体が、 $10^4$  オーム/平方(□)より小さい表面抵抗および486から676 nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有するようにするために官能化された、有機溶媒、融解状ポリマーおよび

ロン、 $\beta$ 、ナイロン、 $\beta$ 、非晶質ナイロン、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルブチラール）およびポリ（ビニルピロリドン）からなる群から選択される、請求項8に記載の導電性高分子組成物。

26. 請求項10に記載の加工し得る放伏導電性高分子組成物であって、該組成物がおよそ $10^{-8}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ より大きい導電率を有し、 $10^8$ オーム/平方(□)より小さい表面抵抗および441から475nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、透明媒体に固体化し得る、組成物。

36. 前記基材が融解状または液状のバルクポリマーを含有する、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

27. 前記基剤が液状溶媒および／または可固剤を含有する、請求項26に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

28. 前記基剤が溶解、および、融解状または液状のポリマーを含有する、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

29. 前記基材が12より小さい炭素数を有し、前記基材が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、鉱物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブromoホルム、ジクロロメタン、

オリゴマーから選択される基材を含有する流動性の高分子組成物から形成される透明導体である、組成物。

3.3. 前記導体が1000オーム/平方(□)以下の表面抵抗および475から675nmのスペクトル範囲で90%以上の透過率を有する、請求項3.2に記載の透明導体。

34. 少なくとも $10S\text{-cm}^{-1}$ の導電率を有し、そして、ポリアニリンおよび(LD)-10-カンカルスルホン酸を含有する請求項33に記載の透過性導体。

35. 以下の工程（aおよびb）を包含する、導電性高分子物品の形成方法：

5. ポリアニリン、2:1以下の銅電率を有する炭状有機溶媒  
 と必要に応じて導電性、または半導性の基材ポリマーを含  
 有する基材、および、前記溶媒および前記の必要に応じたポリ  
 マーと適合する官能化したプロトン酸を含有する、溶液の  
 形成工程；および

6. 該油紙から所望の物品の作成後または同時に該溶液から府記油紙の全部または一部を除去する工程。

36. 以下の工程 (a および b) を包含する、導電性高分子物質の形成方法:

8. ポリアニリン、11以下の誘電率を有する液状有機モノマーの液状基材、および、該基材と適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

6. 該招投から所望の物品の作成後または同時の該招投中のモノマーの重合工程。

37. 以下の工程(aおよびb)を包含する、溶液からの導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の誘電率を有する溶媒、および、該溶媒および基材ポリマーおよび/またはそれ以上のバルク基材ポリマーと適合し得るように官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 該溶液から該溶媒の全部または一部を除去し、該導電性高分子物品を生成する工程。

38. 以下の工程(aおよびb)を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、該基材ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーと適合し得るように官能化したプロトン酸溶質を含有する溶液の形成工程; および

b. 該固体物品を得るための該モノマーの重合工程。

39. 以下の工程(aおよびb)により、基材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法:

a. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された融解状のポリマー基材中で十分に混合された官能化したプロトン酸溶質を含有する溶液物の形成工程; および

b. 該溶液物の固体化工程。

40. 請求項31-34に記載の透明電極を包む発光ダイオード。

41. ファイバー、ロッド、プロフィール、フィルム、コー

ティング、膜、コンテナー、包膜、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-18、31-34、および24に記載の物質を含む電気的導電性物品。

42. 接着剤、粘着物、インキ、塗料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項19-23および25-30に記載の物質を含む電気的導電性液体。

43. 乳化重合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

44. 請求項31に記載の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する電界発光層を含有する導電性ホールインジェクティング(hole-injecting)電極を含有するフレキシブルな発光ダイオード。

45. さらに、4.3以下の仕事関数を有する、電子注入コンタクト(electron-injecting contact)を含有する、請求項44に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

46. さらに導電性ホールインジェクティング電極のコンタクトを保持するフレキシブルなポリマーを含有する請求項45に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

## 明細書

加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

## 発明の背景

### 1. 発明の分野

本発明は、導電性ポリマー、およびより特定すれば、置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの加工処理を誘導する官能化したプロトン酸の使用、および有機液体および/または固体ポリマーの流動性(融解)状態での置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの溶解を誘導する官能化したプロトン酸の使用に関する。本発明の他の見地は、有機液体中の置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの生成溶液、前記溶液を形成する為の、前記溶液の使用方法に関する。さらに、他の見地は、前記のプロトン酸を含有する固相ポリマーおよび導電性物品についてのそれらの使用に関する。

### 2. 先行技術

最近、高分子系の電気伝導率および電気化学に対する関心が高まっている。最近の研究結果により骨格鎖に広範囲の共役を有するポリマーの重要性が高まっている。

現在研究中の共役されたポリマー(conjugated polymer)系の一つがポリアニリンである。Kobayashi Tetsuhikoら...  
J. Electroanal. Chem., 「ポリアニリンフィルムで被覆された電極のエレクトロクロミズムに関する電気化学反応」 111 (1984) 281-291 には、ポリアニリンフィルムで被覆した電極の分光電気化学的測定が実施された種々の実験が記載されている。フランス国特許第1,519,719号、追加のフランス国特許第94,536号; 英国特許第1,216,549号; 「ポリアニリン硫酸塩の直流導電率」、M. Donnadoff, P. Kautler-Cristofolini, R. DeSurville, M. Jozefowicz, L.T. YuおよびR. Buvet, J. Chin. Phys. Physicobis. Broil., 24, 1055 (1971); 「巨大分子物質の連続電流導電率」、L.T. Yu, M. JozefowiczおよびR. Buvet, Chin. Macromol., 1, 409 (1970); 「ポリアニリンをベースとしたフィルムジェニック(Filmogenic)有機導電性ポリマー」、D. LaBarreおよびM. Jozefowicz, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 269, 964 (1969); 「半導性ポリマーの最近発見された性質」、M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, および R. Buvet, J. Polym. Sci., Part C, 22, 1187 (1967); 「ポリアニリン硫酸塩の電気化学的性質」、F. Cristofolini, R. De Surville, および M. Jozefowicz, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 268, 1348 (1979); 「プロトン性有機半導体を使用した電気化学的電池」、R. De Surville, M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, Electrochim. Acta, 13, 1451 (1968); 「芳香族アミンの酸化により生成

するオリゴマーおよびポリマー」、R. De Surville, M. Jozefowicz, および R. Buvet, Ann. Chem. (パリ), **2**, 5 (1967)「巨大分子化合物の直流電流導電率の試験研究」L. T. Yu, M. Barredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, および R. Buvet, J. Polym. Sci. Polym. Symp., **15**, 2931 (1967); 「オリゴマーポリアニリンの導電率および化学的性質」M. Jozefowicz, L. T. Yu, G. Belorgey, および R. Buvet, J. Polym. Sci. Polym. Symp., **15**, 2934 (1967); 「芳香族アニンの触媒酸化の生成物」R. De Surville, M. Jozefowicz, および R. Buvet, Ann. Chem. (パリ), **2**, 149 (1967); 「巨大分子半導体の導電率および化学組成」Rev. Gen. Electric., **15**, 1014 (1966); 「巨大分子半導体の化学的および電気化学的性質の関係」M. Jozefowicz, および L. T. Yu, Rev. Gen. Electric., **71**, 1008 (1968); 「固体状態のポリ-N-アルキルアニリンの調製、化学的性質、および電気伝導率」D. Waller および M. Jozefowicz, Bull. Soc. Chem. Fr., 4087 (1972)。

米国特許第3,953,498号および第4,025,463号には、オリゴマーポリアニリン、および、特定の有機溶媒に溶解することおよび半導体組成物の形成に有用であることが示されている。8以下のアニリンの繰り返し単位を有す、置換したポリアニリンが記載されている。欧州特許第0017717号には、米国特許第3,953,498号および第4,025,463号に記載の組成物の明確な進歩があり、およびポリアニリンのオリゴマーおよび適切な

学的重合条件の影響」Y. Cao, A. Andreotta, A. J. Heeger, および P. Smith, Polymer, **30**, 2305 (1989); 「結晶性ポリアニリンの酸化率」C. Pita, Y. Cao, および A. J. Heeger, Sol. State Commun., **72**, 245 (1989); 「部分的結晶性ポリアニリンの分光法および過渡的な光伝導性」S. D. Phillips, G. Yu, Y. Cao, および A. J. Heeger, Phys. Rev. B, **41**, 10702 (1990); 「ポリアニリンの溶液中および固相中での分光学的研究」Y. Cao および A. J. Heeger, Synth. Met., **21**, 243, (1989); 「溶液中の一次元鎖の酸化率」C. Pita, Y. Cao, および A. J. Heeger, Solid State Commun., **71**, 607 (1990); 「ポリアニリンとポリ(p-フェニレンテラフルアミド)との電気伝導性ポリブレンドファイバー」A. Andreotta, A. J. Heeger および P. Smith, Polymer Communications, **21**, 275 (1989); 「硫酸および硫酸溶媒から加工されたポリアニリン: 電気学的、光学的および磁気学的性質」Y. Cao, P. Smith, および A. J. Heeger, Consolidated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Opto-electronics, and Molecular Electronics, J. L. Brode および R. R. Chance (Kluwer Academic Publishers, オランダ, 1990)。

米国特許第4,983,322号には、置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの溶媒および可塑化組成物、および、このような溶媒または組成物を形成する方法、および、導電性物品を形成するための上記の使用について、記載され

ている。前記ポリアニリン物質は、 $FeCl_3$ のような酸化剤の添加により可溶化し得た。生成した化合物は電荷移動塩であるので、高導性溶媒が要求される; 特定すれば、溶媒は、導電率が25に等しいか、より大きく、および双極子モーメントが3.25に等しいか、より大きい値を必要とする。

近年、ポリアニリン(導電性のエメラルジン(emeraldine))塩形成体または絶縁したエメラルジン塩基形成体のいずれも、)が特定の強酸溶媒から、有用な物品の(例えば、方向性を有するファイバー膜、テープ膜など)を形成し得ることが証明された。これら強酸からの溶媒加工により、ポリアニリンと、特定の強酸に溶解し、それによって有用な物品を作成する他のポリマー(例えば、ポリアミド、芳香族ポリアミド(アラミド)、など)との複合物、あるいはポリブレンドを形成することが可能である。「濃硫酸溶媒中から紡いだポリアニリンの電気伝導性ファイバー」A. Andreotta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger および P. Smith, Synth. Met., **21**, 223 (1989); 「ポリアニリンのX線回折」Y. Moon, Y. Cao, P. Smith および A. J. Heeger, Polymer Communications, **22**, 188 (1989); 「ポリアニリンの性質における化

学」Y. Cao, A. Andreotta, A. J. Heeger, および P. Smith, Polymer, **30**, 2305 (1989); 「結晶性ポリアニリンの酸化率」C. Pita, Y. Cao, および A. J. Heeger, Sol. State Commun., **72**, 245 (1989); 「部分的結晶性ポリアニリンの分光法および過渡的な光伝導性」S. D. Phillips, G. Yu, Y. Cao, および A. J. Heeger, Phys. Rev. B, **41**, 10702 (1990); 「ポリアニリンの溶液中および固相中での分光学的研究」Y. Cao および A. J. Heeger, Synth. Met., **21**, 243, (1989); 「溶液中の一次元鎖の酸化率」C. Pita, Y. Cao, および A. J. Heeger, Solid State Commun., **71**, 607 (1990); 「ポリアニリンとポリ(p-フェニレンテラフルアミド)との電気伝導性ポリブレンドファイバー」A. Andreotta, A. J. Heeger および P. Smith, Polymer Communications, **21**, 275 (1989); 「硫酸および硫酸溶媒から加工されたポリアニリン: 電気学的、光学的および磁気学的性質」Y. Cao, P. Smith, および A. J. Heeger, Consolidated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Opto-electronics, and Molecular Electronics, J. L. Brode および R. R. Chance (Kluwer Academic Publishers, オランダ, 1990)。

絶縁エメラルジン塩基形成体を出発物質として、ポリアニリンは、2種の独立したドーピング経路によって、導電性を獲得し得る:

(1) 電気化学的(電気化学的電荷移動反応によって、)または化学的( $FeCl_3$ のような適切な酸化剤による化学反応によって、)のいずれかの酸化;

(11) プロトン酸(例えば、pHが2-3以下の水性環境下)に曝すことによる酸-塩基化学のプロトン化。(1)「ポリアニリン」: J.-C. Chiang および Alan G. MacDiarmidにより、Synthetic Metals **11** 193 (1988)に記載された金属レジメ(Metallic Resins)へのエメラルジン形成体のプロトン酸ドーピング。(2) Y. Z. Salaneck, I. Lundstrom, Y.-S. Huang および A. G. MacDiarmidにより、Synthetic Metals **11** 287 (1988)に記載されたポリアニリンの二次元的表面の「状態」図式。

これら二つの異なる経路は、明白に異なる最終状態を導く。

(1)においては、酸化が共役した環上の $\pi$ 電子の総数に変化を引き起こし、導電性を与える。(11)においては、電子の総数に変化はなく; イミンの置換部位のプロトン化によ

り、物質に導電性が付与される。

導電性ポリアニリンの分野では一般に、半導体または導電体を生成し、その後、通常の非極性または弱極性の有機溶媒にポリアニリンの導電性形態を溶解あるいはその溶媒中で可溶化する程度まで、高分子量のポリアニリンをドーピングすることは不可能と考えられてきた。本明細書中に使用される、「可溶化すること」および「可溶化組成物」という用語は、固体ポリマーに可塑性（軟化）、および非脆化性を付与するのに十分な程度に混合された液相または半固体相を含有する固体ポリマーの加工行程および生成物を表わす。この液相または半固体状の添加物は、「可溶剤」として知られる。可溶物質の性質のより詳細な説明は、Harry R. Allcock および Frederick W. Lampe が Comprehensive Polymer Chemistry、Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1961), p. 13 に記載している。

通常の非極性または弱極性液体を含有する、溶液または可溶化体、または、その他の加工し得る形態の存在しない場合においては、導電性ポリアニリンから作られた有用な導電性物品、または導電性ポリアニリンと他のポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー、ポリ（エチルビニルアセテート）、等）との複合体あるいはポリブレンドを容易におよび経済的に、形成する能力は、限定される。そのため、形成された導電性ポリアニリン物品、特定すれば、バルク物質（導電性ポリアニリンおよび／または

は複合物、または導電性ポリアニリンと他のポリマーとのポリブレンド）から作られた物品、およびフィルム膜、ファイバー膜およびコーティング剤の作成を容易にするための技術および物質が必要とされている。

一つの見地として、本発明は、透明導電性ポリマーを調製する可溶性の導電性ポリアニリンを提供する。この分野での先行技術は、Shacklette から（米国特許第4,363,206号、1980年10月16日）による、アクラフィルム（Aclar film）をトシル酸（p-トルエンスルホン酸）水溶液中のアニリントリレートと過硫酸アンモニウムとの混合物に曝すことにより、アクラ上に導電性ポリアニリンフィルムを塗布することが包含される。従って、導電性ポリアニリンフィルムが基材中で、インサイチュウ（in situ）に重合された。Fukunishi から（日本国特許出願第62145326号、1988年6月17日）は、ピロールおよびアニリンのインサイチュウ重合による高分子複合体を調製するために同様の技術を使用した。Takehashi から（日本国特許出願第62160733号）は、薄い半透明性フィルムを電解重合により調製した。Sakai から（日本国特許出願第6215772号、1988年9月8日）は、 $\pi$ -共役構造を有するポリマーの存在下でのアニオン性高分子電解質を形成し得るモノマーの重合により、導電性高分子組成物を作製した。薄い透明性フィルムは電気的に析出した。

他の見地では、本発明は、新規な発光ダイオード（LED）構造の形成に、かかる導電性ポリマーを適用し得る。LEDおよび

それらの作製に関する引用例は以下を包含する：Burroughs, J. H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, E., Friend, R.H., Burns, P.L. および Holmes, A.B., Nature, **347**, 539-541 (1990); Braun, D. および Heeger, A.J., Applied Physics Letters, **58**, 1982-1984 (1991); Burn, P.L., Holmes, A.B., Kraft, A., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Friend, R.H., および Gymer, R. W., Nature, **382**, 47-49 (1992); および Grom, G., Leditsky, G., Ulrich, B., および Leising, G., Advanced Materials, **4**, 36-38 (1992)。

#### 発明の概要

本発明は、導電性高分子組成物に関する。これら組成物は、基材物質と充分に混合された混合物（溶液など）中での導電性ポリアニリンを含有する。用語「基材」は、非導電性または半導性（すなわち、導電率が $10^{-5}$  S-cm<sup>-1</sup>以下）の有機液体および導電率がおよそ1以下のポリマーの範囲を示すために使用される。より特定すれば、これら組成物は、フィルム状でファイバーを形成し得る程度の分子量のポリアニリン、基材、および対イオンが基材と適合し得るように官能化したプロトン酸ドーパントを含有する。本基材は固体ポリマーであり得る。このポリマーは融解形態（融解物）であり得る。それは、単独で、あるいは付加的に有機溶媒であり得る。本明細書で使用される、「官能化したプロトン酸」は、一般に、 $M^+(M^-R_0)$

で表され、対イオンのアニオン種、 $(M^-R_0)$ が、官能基、または、典型的に、非極性または弱極性有機液体、または固体または融解状のオリゴマーまたはポリマーを含有する基材と適合し得るように選択されたポリマー骨格への結合である $R_0$ を包含する、プロトン酸である。説明に役立つ例を以下に示す：



官能化したプロトン酸は液体でありまたは可塑性を有する場合、それは基材の一部あるいは全てを置換し得る。

従って、一つの見地として、本発明は、高い導電性で、高度に加工し得る、コスト上有利な、ポリアニリンをベースとした、導電性ポリマーを提供する。これら物質は、基材（前述した）、ポリアニリンおよび基材と適合し得るように選択された対イオンを有するプロトン酸ドーパントを有することにより特徴付けられる。これら物質は、固体の高分子基材を有する、固体であり得るし、あるいは、融解状のポリマーおよび／または、必要に応じて、基材として溶解したポリマーを添加した溶液とともに、加工し得る液体または半固体であり得る。

本発明の固体生成物は、ポリアニリン／ドーパント導電性種が予期せぬ程度の低濃度でも、高い導電性を有することで特徴付けられる。この導電率は、その生成物がポリアニリンを分散した微粒子状態としてではなく、連続した状態（すなわ



ち、溶解して)で提供していることを示している。これは、ミクロ実験により、固体ポリマー基材化物質が、低濃度(10%以下、さらには1%以下、または時には、0.1%以下)のポリアニリンであっても、ポリアニリンの連続した網状組織(see)を有することが、確認されている。

本発明の生成物はまた、用いた物質に依存して、透明形態で形成され得ることで特徴付けられる。

本発明の他の見地は、また、本発明の基材化された組成物から導電性物品を形成する方法に関し、次の工程を包含する：

a. ポリアニリン、液状有機溶媒、必要に応じて基材ポリマーを含有する基材、および、前記の溶媒および前記の必要に応じたポリマーと適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

b. 前記の溶液から該要求物品の作成後または同時に前記の溶液からの前記の溶媒の全部または一部の除去工程。

さらに、本発明の他の見地は、本発明による組成物から導電性物品を形成する方法に関し、次の工程を包含する：

a. ポリアニリン、液状有機モノマーの液状基材、および前記の基材と適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

b. 前記の溶液から該要求物品の作成後または同時に前記の溶液中の前記モノマーの重合工程。

さらに、本発明の他の見地は、以下の工程を包含する、溶

a. ポリアニリン、官能化したプロトン酸溶液、および、非極性または弱極性の熱可塑性ポリマーからなる群から選択される融解性のポリマー基材を含有する溶液の形成工程；および

b. 前記溶液の固体化工程。

これらプロセスの何れも付加的にその物理的、電気的性質の向上のため、物品の形状の引張あるいは曲げの工程を包含し得る。

本発明のまた別の見地は、本発明に従って、ポリアニリンと1種またはそれ以上の基材ポリマーとのポリブレンドから作成される導電性物品および導電性層に関する。

本発明の組成物および方法は、ポリアニリンおよび一つまたはそれ以上の基材ポリマーから作成される、導電性物品、およびそれに関する全ての形状、例えば、射出成形またはバルク押し出しにより作成される物品、または、固体上または単独での、溶液プロセス(例えば、フレキシブルなフィルム膜、テープ膜、またはファイバー膜)の方法により作成される物品を提供する、そしていずれも安定である。このような物品は光学的特質または透明性を保持し得る。

より具体化すれば、本発明によるポリマーは、必要になれば、可動および着色され得る発光ダイオードに使用される導電性層を形成する。

本見地にたてば、フレキシブルな発光ダイオードは、溶液からキャストした溶解性ポリアニリン(PANI)を使用して、

液から、複合物、または、導電性ポリアニリンと基材ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー膜、ポリ(エチレンビニルアセテート)、ポリ塩化ビニル、等)とのポリブレンドである、導電性物品を形成する方法に関する：

a. ポリアニリン、溶媒、および、溶媒および基材ポリマーと適合し得る官能化したプロトン酸、および1種またはそれ以上の基材ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー膜、ポリアミド膜、ポリ(エチレンビニルアセテート)、ポリ塩化ビニル、等)を含有する溶液の形成工程；および

b. 前記溶液からの前記の溶媒の全部または一部の除去し、前記導電性物質を生成する工程。

さらに、本発明の他の見地は、複合物、または、導電性ポリアニリンと基材ポリマーとのポリブレンドである、固体の導電性物品を形成する方法に関し、次の工程を包含する：

a. ポリアニリン、前記基材ポリマーのモノマー前駆体、液状有機モノマーより作成された基材、および前記基材およびモノマーと適合し得る官能化したプロトン酸溶液を含有する溶液の形成工程；および

b. 固体を得るための該モノマーの重合と、必要に応じた溶媒の除去工程。

さらに、本発明の他の見地は、基材で導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法に関し、以下の工程を含む：

透明でフレキシブルな、ホールインジェクティング(hole-injecting)電極として、フレキシブルな高分子基材上に形成され得、そして溶液からキャストした半導性(共役された)ポリマーを使用して、電界発光層として形成される。本半導性(共役された)ポリマーは、共役体(従って、その後の高温での熱処理を必要としない)、または、前駆体ポリマー(続いて、高温での熱処理により半導性体に転換する)のいずれでも存在し得る。

これら発光ダイオードは、透明なインジェクティング(injecting)電極として、フレキシブルな導電性ポリアニリンを、活性な電界発光層として、半導性(共役された)ポリマーを、および、基材として、フレキシブルな単独の有機高分子フィルムを含有し得る。これらLEDsは、デジタルエレクトロニクスに矛盾しないバイアス(すなわち、5ボルト以下の電圧)で電流を流すように形成され得る。

#### 図面の簡単な説明

図1Aおよび1Bは、導電性ポリアニリン-ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)純重のアニリン繰り返し単位に対するモル比の関数としての、キシレン中のDBSA-プロトン酸複合体の溶液濃度を示したグラフである。

図2Aは、ポリアニリン-DBSA複合体およびイソタクトックポリプロピレンを含有するキシレン溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に對

するグラフを示す。

図28は、ポリアニリン-CSA複合体および、ナイロン12またはナイロン6,6を含有する $\alpha$ -クレゾール溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。白抜きおよび黒塗の記号は、それぞれ、ナイロン12およびナイロン6,6を表す。

図29は、ポリアニリン-DBSA複合体および、超高分子量のポリエチレンを含有する $\alpha$ -クレゾール溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。白抜きの記号は引張っていない、(等方性の)フィルムを；黒塗の円は延伸比40まで、105℃のホットプレート上で引張ったフィルムである。

図4は、ポリアニリン-DBSA複合体および、ポリスチレンまたはポリ(3-オクタチオフェン)を含有するクロロホルム溶液から調製されたポリブレンドフィルムの組成の関数としての、4端子導電率のグラフである。白抜きおよび黒塗の記号は、それぞれ、ポリスチレンおよびポリ(3-オクタチオフェン)を表す。

図5は、ポリアニリン-DBSA複合体およびポリエチレンを含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。白抜きおよび黒塗の記号は、DBSAのアニリン繰り返し単位(PbH)に対するモル比がそれぞれ、0.5、1であったことを表す。

図6は、ポリアニリン-DBSA複合体およびナイロン12を含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。白抜きおよび黒塗の記号は、DBSAのアニリン繰り返し単位(PbH)に対するモル比がそれぞれ、0.5、1であったことを表す。

図13は、PANI/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図14は、PANI/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図15は、種々のPANI濃度での、PANI/DBSA/PMMAフィルムの導電率のグラフである；

図16は、種々のPANI濃度での、PANI/CSA/PVAcフィルムの導電率のグラフである；

図17は、PANI/CSA/PVAcフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図18は、種々のPANI濃度での、PANI/CSA/PCフィルムの導電率のグラフである；

図19は、種々のPANI濃度での、PANI/CSA/ポリ(アクリロニトリル)フィルムの導電率のグラフである；および

図20は、種々のPANI/CSA/ポリマーフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図21は、本発明のLEDの半略視図である。

図22は、本発明のLEDについての波長の関数としての、吸光度および光ルミネッセンスのグラフである。

図23は、本発明のLEDについてのバイアス電圧の関数としての、電流のグラフである。

図24は、バイアス電圧の関数としての、これらLEDで観測された光強度のグラフである。

有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。DBSAのアニリン繰り返し単位(PbH)に対するモル比は0.5であった。

図7は、可塑剤ノサモール(Mesamol)の存在下または非存在下でのポリアニリン-DBSA複合体およびポリ(塩化ビニル)を含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。白抜きの三角および円は、DBSAのアニリン繰り返し単位(PbH)に対するモル比がそれぞれ、0.5、1.0の組成物であることを表す。黒塗の円は、組成物のPbH、DBSAおよびノサモールが1:0.5:0.5であることを表す。

図8は、ポリアニリン-ジオクチルヒドロゲンフォスフェート(DOSP)複合体およびポリ塩化ビニルを含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。DOSPのアニリン繰り返し単位(PbH)に対するモル比は、0.25であった。

図9は、3種のPANI/CSAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図10は、種々のPANI濃度での、PANI/CSA/PMMAフィルムの導電率のグラフである；

図11は、PANI/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

図12は、種々の厚みのPANI/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである；

#### 発明の詳細な説明

本発明で提供され、使用された導電性物質および層は、典型的には3通りの成分を含有する。

(1) 1つまたはそれ以上の置換されたまたは置換されていないポリアニリン；

(1.1) 有機基材相。これは、固相または液相であり得る。それは有機液体であり得る。それは有機固体または、融解したまたは軟化したポリマーのような半固体であり得、または、特定の環境下では、それが液体であり全体的には、適度の粘性を有しない場合、すなわち広く非固性の範囲を有する時には、(1.1.1)に記したプロトン酸であり得る。それは2つあるいはそれ以上のこれらの物質の混合物であり得、その誘電率は約22以下である。

(1.1.1) 対イオンが基材と適合するように官能化されている、1つまたはそれ以上の官能化したプロトン酸塩質。

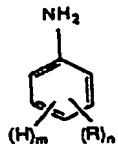
適当な選択により、これら物質から透明導電性生成物が提供される。

#### ポリアニリン

成分の一つは、置換されたまたは置換されていないポリアニリンである。用語「ポリアニリン」を本出願明細書中で使用される場合は、文脈より特定の非置換体のみを意味することが明らかでない限り、それは一般に置換されたまたは置換されていない物質を包含するように使用される。一般に、本

発明において使用されるポリアニリンは、フィルム状およびファイバーを形成し得る程度の分子量のポリマーおよび共重合体であり、式Iで表される置換されていないおよび置換されたアニリンの重合により誘導される：

式 I



ここで

n は 0 から 4 までの整数；

m は 1 から 5 までの整数で、ただし n および m の合計は 5 に等しい；および

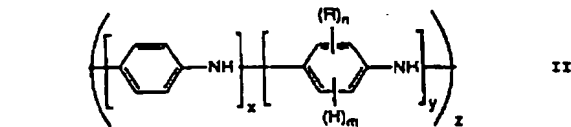
R は、各存在ごとに同一かまたは異なるように独立して選択され、そして、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ (alkylthio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または、1つま

たはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエクスポリ (expoly) 部分で置換されたアルキルであり；または、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、またはスルホン酸部分からなる群から選択される；または、任意の二つの R 基が一緒になって、3、4、5、6 または 7 員環の芳香族または脂環式環であって、該環は、一つまたはそれ以上の二価の窒素、硫黄または酸素原子を含有し得る、アルキレンまたはアルケニレン鎖を形成し得る。本発明の範囲を限定せずに、種々の R 基のサイズは、およそ 1 つの炭素（この場合はアルキル）から 2 つまたはそれ以上のおよそ 20 炭素までの範囲であり、n 個の R 基の総数がおよそ 1 からおよそ 40 までの炭素である。

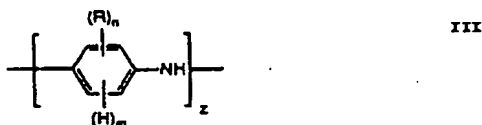
本発明の実施において有用なポリアニリンの例示として式

I から V に表した：

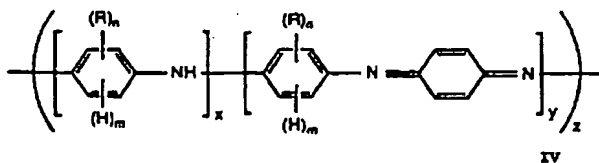
(以下余白)



式II

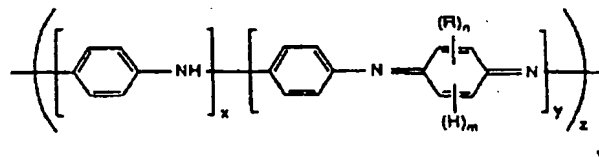


式III



IV

または



V

ここで：

n、m および R は、水素が重合物中の共有結合と置換した時、m が 1 減少し、そして n および m の合計が 4 になること以外は、前記と同じである；

y は、0 と等しいかそれより大きい整数である；

x は、1 と等しいかそれより大きい整数であるが、

ただし、x および y の合計が 1 以上であり；および

z は、1 と等しいかそれより大きい整数である。

以下の一覧表は、本発明の実施において有用なポリマーおよび共重合体を調製するために使用され得る置換されたまたは置換されていないアニリンの例示である。

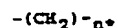
7-97	2,5- <i>y'</i> 1187-97
o-1847-7	2,3- <i>y'</i> 1187-97
o-1847-7	2,5- <i>y'</i> 1187-97

0-2307=97	2,3-9' 31497=97
0-2307=97	31313' 07796727
0-23497=97	0-9777=97
0-7' 307=97	2-31397=97
0-49997=97	1,3-9' 9007=97
0-19997=97	3-(n-7') 928667酸)
4-7' 047=97	7=97
2-7' 047=97	
2-7' 047=97	2,4-9' 31497=97
3-787717=97	4-9637' 17=97
4-787717=97	4-963717=97
3-900-2-11497=97	3-78797=97
3-900-2-11497=97	4-78797=97

有用なR基の例はアルキル（例えばメチル、エチル、オクタール、ノニル、10c1-ブチル、ネオペンチル、イソプロピル、sec-ブチル、ドデシルなど）、アルケニル（例えば1-プロペニル、1-ブチニル、1-ペンタニル、1-ヘキセニル、1-ヘプタニル、1-オクタニルなど）；アルコキシ（例えばプロポキシ、ブトキシ、メトキシ、イソプロポキシ、ペントキシ、ノノキシ、エトキシ、オクタキシなど）、シクロアルケニル（例えばシクロヘキセニル、シクロペンタニルなど）；アルカノイル（例えばブタノイル、ペンタノイル、オクタノイル、エタノイル、プロパノイルなど）；アルキルスルフィニル、アル

ホン酸フェニル、および対応するカルボン酸）。

そしてまた、有用なR基の例は、任意の二つのR基から形成される二価の部分があり、例えば、次式で表される部分である：



ここで、nは、およそ3からおよそ7までの整数であり、たとえば、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_5-$ および $-(CH_2)_7-$ 、または必要に応じて、例えば $-CH_2SCH_2-$ および $-CH_2OCH_2-$ のように、酸素および硫黄のヘテロ原子を含有する部分である。他の有用なR基の例は、例えば2価の1,3-ブタジエンおよび類似の部分のような、不飽和の共役二重結合を1からおよそ3個含有する2価のアルケレン類である。

本発明の実施において使用する、好ましいポリアニリンは、前記の式IからVに表されるものであって：

nは0からおよそ2までの整数；

mは2から4までの整数で、ただしnおよびmの合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ12までの炭素原子、シアノ、ハロゲン、または、カルボン酸またはスルホン酸置換基で置換されたアルキルを有するアルキルまたはアルコキシである；

xは、1と等しいかそれより大きい整数である；

yは、0と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ4より大きい、および

アルキルスルホニル (alkysulfonil)、アルキルチオ、アリールスルホニル、アリールスルフィニルなど（例えば、ブチルチオ、ネオペンチルチオ、メチルスルフィニル、ペンシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、プロピルチオ、オクタールチオ、ノニルスルホニル、オクタールスルホニル、メチルチオ、イソプロピルチオ、フェニルスルホニル、メチルスルホニル、ノニルチオ、フェニルチオ、エチルチオ、ペンシルチオ、フェニルチオ、ナフチルチオなど）；アルコキシカルボニル（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニルなど）、シクロアルキル（例えばシクロヘキシル、シクロペンチル、シクロオクタール、シクロヘプチルなど）；アルコキシアルキル（例えばメトキシメチル、エトキシメチル、ブトキシメチル、プロポキシエチル、ペントキシエチルなど）；アリーロキシアルキルおよびアリーロキシアリール（例えばフェノキシフェニル、フェノキシメチレンなど）；および種々の置換されたアルキルおよびアリール基（例えば1-ヒドロキシブチル、1-アミノブチル、1-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシペンチル、1-ヒドロキシオクタール、1-ヒドロキシエチル、1-ニトロエチル、トリフルオロメチル、3,4-エポキシブチル、シアノメチル、3-クロロプロピル、4-ニトロフェニル、3-シアノフェニルなど）；スルホン酸で求核化されたアルキルおよびアリール基、および、カルボン酸で求核化されたアルキルおよびアリール基（例えば、スルホン酸エチル、スルホン酸プロピル、スルホン酸ブチル、スル

zは、およそ6と等しいかそれより大きい整数である。

本発明の実施において使用する、特に好ましいポリアニリンは、前記の式IからVに表されるものであって：

nは0から2までの整数；

mは2から4までの整数で、ただしnおよびmの合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、または、カルボン酸またはスルホン酸置換基で置換されたアルキルである；

xは、1と等しいかそれより大きい整数である；

yは、0と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ6より大きい、および

zは、およそ10と等しいかそれより大きい整数である。

特に好ましい実施例の中で、本発明の実施において使用する、最も好ましいポリアニリンは、前記の式IからVに表されるものであって：

nは整数であって、0あるいは1；

mは整数であって、3あるいは4、ただしnおよびmの合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ；

xは、2と等しいかそれより大きい整数である；

yは、1と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ8より大きい；および

$n$  は、およそ 15 と等しいかそれより大きい整数である。

本発明の最も好ましい実施例は、置換されていないアニリンから誘導されたポリアニリンである。すなわち、ここで  $n$  は 0 であり、 $m$  は 5 (モノマー) または 4 (ポリマー) である。

一般に、本発明の実施において、特に有用であるポリアニリンは、「フィルム状およびファイバーを形成し得る程の分子量」である。本明細書中で使用する「フィルム状およびファイバーを形成し得る程の分子量」とは、一般に、およそ 10,000 ダルトンを越える重量平均分子量を意味する。このような溶解性ポリマー類を含有する溶液は、一般にキャストされ、薄く、単独のフィルム状に形成されるか、あるいは膜無し、形状を維持し、好ましくは、屈曲時にも崩壊しないフィルムおよびファイバーに押し出し成形され得る。

一般に、本発明の有利な点は、プロトン化された導電体中の置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、有機液体に溶解し得ることである。そしてこのようなポリアニリンは 8 個のモノマーの繰り返し単位を有する。これらは、米国特許第 3,143,418 号および第 4,025,463 号に記載のポリアニリン類よりもかなり高度に圧縮されている。高分子量であるために、この置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、バインダーの必要なしに、表面に被覆し得るしあるいはファイバーに紡が得る。すなわち、そのバインダーは、高分子組成物であり、米国特許第 3,143,418 号および第 4,025,463 号

62 号に記載された低分子量オリゴマーポリアニリン類とは一般に異なる。ポリアニリンと結合し、その安定性を改善する。フィルムまたはファイバーを形成するポリマーとなる。置換されたまたは置換されていないポリアニリンの分子量は、繰り返し単位の数、および置換基の数および置換パターンを含む、多くの因子により、幅広く変化する。一般に、置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、モノマーの繰り返し単位の数が少なくともおよそ 10 である。フィルムおよびファイバーを形成し得る程の分子量である。本発明の好ましい実施態様においては、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ 75 であり、そして、特に好ましい実施態様においては、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ 200 である。特に好ましい実施態様の中でも、最も好ましいのは、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ 250 である実施態様である。

このようなポリアニリンは、本発明の実施において、どのような物理的形狀であっても、都合よく使用され得る。これらの有用な形状の例は、Green, A. G., および Woodhead, A. E., 「アニリンブラックおよび類似の化合物、パート 1」 *J. Org. Chem. Soc., Vol. 101*, pp. 1117 (1912) および Kobayashi et al., 「ポリアニリンフィルムで被覆された電極の電気化学的反応」 *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 177, pp. 281-91 (1984), これらは本明細書中に引例として援用する。置換されていないポリアニリンの有用な形状は、ロイコエマルジョン、プロトエマルジョン、エマルジョン、ニグリアニリンおよびトル

-プロトエマルジョン形状を包含する。

有用なポリアニリン類は、化学合成法により調製され得る。例えば、少なくともおよそ 100 の繰り返し単位を有するポリアニリンの一つの形状は、過剰の 1N HCl 中で、アニリンと過硫酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  との処理により調製され得る。このパウダー形態のポリアニリンは、青緑色の色彩である。メタノール洗浄、および風乾燥、この物質はおよそ  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  の導電率を示す。このポリアニリンの導電体は、エタノール中で、水酸化アンモニウムと処理され、紫色の  $10^{-3} \text{ S-cm}^{-1}$  より小さい導電率を有するポリアニリンの非導電体を形成し得る。ポリアニリンの種々の化学的形狀の調製のためのその他の化学的方法は、前記の Green らの文献に詳細に記載されている。

有用な形状のポリアニリンは、電気化学的にも調製され得る。例えば、有用な形状のポリアニリンは、フルオロボウ酸電解水溶液中の白金箔の隔板上での電気化学的なアニリンの酸化により調製され得る。

#### 官能化したプロトン酸

本発明による導電性組成物の二つめの成分は、その対イオンの非導電性液体またはポリマー基材と適合するために官能化されている、「官能化したプロトン酸」である。本明細書中で使用される「プロトン酸」とは、ポリアニリンをプロトン化し、そのポリアニリンで、およそ  $10^{-11} \text{ S/cm}$  と等しいか

より大きい導電率を有する複合体を形成する酸である。好ましいプロトン酸は、ポリアニリンをプロトン化し、複合体を形成するものであり、その複合体は、およそ  $10^{-8} \text{ S/cm}$  より大きい導電率を有するものである。そして、特に好ましいプロトン酸は、およそ  $10^{-3} \text{ S/cm}$  より大きい導電率を有する、ポリアニリンとの複合体を形成するものである。これら特に好ましい実施態様の中で、最も好ましいものは、 $0.15 \text{ S/cm}$  より大きい導電率を有する、ポリアニリン複合体を形成するプロトン酸である。プロトン酸は J. C. Chiang および Alan G. MacDiarmid による文献；および、前記の E. R. Salanek による文献に記載されるように、導電性高分子技術分野におけるドーパントとしてよく知られているが、例えば非極性または弱極性有機液体のような非導電性基材と適合する必要はない。本明細書中で使用される「官能化した」プロトン酸とは、ポリアニリンをプロトン化し、そのポリアニリンと複合体を形成するような酸である。そしてその複合体は、およそ  $10^{-11} \text{ S/cm}^{-1}$  と等しいかより大きい導電率を有し、前記生成物の三つめの成分を構成する基材と混和または、その基材に溶解（単なる分散とは異なり）するように官能化される。これらの性質の観点から、酸は、溶質とみなされ、そして基材は溶媒とみなされ得る。

このような官能化は、ポリアニリン複合体を溶解化などによって、ホモジナイズし、基質とする。このような溶解化および/または充分な混合により、基材中の導電性種の本質的

な連続ネットワークを生じ、本基材は、不連続相として、あるいは好ましくは、共連続相 (co-continuous phase) として、提供され得る。これは、組成物全体に高レベルの導電性を付与する一導電性物が、堅固した粒子などとして存在する場合の導電値よりも何倍も高い導電率が達成される。

以下に記すように、使用される基材相は、有機液体および/または熔融したポリマーを包含する。官能化したプロトン酸と基材との間の「適合性」の測定において、有用な化学的な溶解性-混和性に関する規則を以下に記す。例えば、ポリマーとして、ケトン類またはエステル類 (有機溶媒として) またはポリ (エステル) 類、ポリ (アクリレート) (acrylate) 類、またはポリ (アミド) 類のような極性の高い基材によるプロトン酸対イオンにおける官能化は、対イオン基の極性の性質を促進されるか、または最低でも実質的に減少させない。

逆に、好ましい非極性あるいは、弱極性の基材 (例えば、液体として、アルカン類または芳香族炭化水素類またはハロ炭化水素類、またはポリマー基材として、ポリ (オレフィン) 類、例えばポリステレンのような、ビニルポリマー類、ポリメタクリレート類、または例えば、エチレンプロピレンジエシモノマー共重合体のようなエラストマー類)、による官能化は、非極性基材中への対イオンの溶解性を増大または付与させるように、対イオンに非極性または弱極性領域を提供し得る (例えば対イオンに炭化水素テールを加える)。

ある意味で、非極性基材の場合において、このような酸は、

ルボン酸であって、ここで前記アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル; または、置換された、または置換されていない、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環であって、前記環は、一つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価ヘテロ原子 (例えばテオフィニル、ピロリル、フラニル、ビリジニル) を含有し得る。

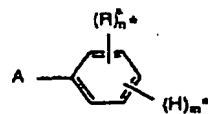
これら単量体の酸形に加えて、R<sub>1</sub>は、多数の機能酸「A」に依存する高分子骨格であり得る。多量体の酸の例には、スルホン化ポリステレン、スルホン化ポリエチレンなどを包含する。これらの場合のポリマー骨格は、非極性基材中での溶解性を増大させるように、または、例えばポリマー類、ポリアクリル酸またはポリ (ビニルスルホネート) などの物質が使用され得る、より高い極性の基材に溶解させ得るよう選択され得る。

R<sub>2</sub>は同一かまたは各存在ごとに異なり、そしてアルキル、アルケニル、アルコキシル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、ア

界面活性剤として作用し、そしてそれにより、非極性または弱極性有機基材と適合する極性対イオンを提供する。一般に、本発明において使用する官能化したプロトン酸は、式V IおよびV I Iに表す:



または



ここで:

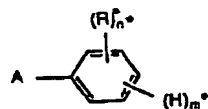
Aはスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、ホウ酸、またはカルボン酸群; 炭酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

nは0から5の整数;

mは0から4の整数で、ただしnおよびmの合計は5;

R<sub>1</sub>は、アルキル、アルケニル、アルコキシル、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、1からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カ

ルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の二つのR置換基が一緒になって、3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る、アルケレンまたはアルケニレン基である。R<sub>2</sub>は典型的には、およそ1からおよそ20までの炭素、特定すれば、3から10まで、そしてさらに特定すればおよそ5から20までの炭素を有する。A-R<sub>1</sub>とした酸の記載は、H<sup>+</sup>(M<sup>n+</sup>-R<sub>1</sub>)としたそれらの先の記載と同じであることおよび、次式で表される酸が一般構造式A-R<sub>1</sub>に包含されることは、認識され得ることである。



本発明の実施において使用する、好ましい官能化したプロトン酸溶質は、前記の式V IおよびV I Iに表されるもので

あつて：

Aはスルホン酸、ホスホン酸またはカルボン酸；

n\*は1から5までの整数；

m\*は0から4までの整数で、ただしn\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、5からおよそ18までの炭素原子を有すアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキル；または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であつて、ここで、アルキルまたはアルコキシは、1からおよそ20までの炭素原子を有す；または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された、3からおよそ20の炭素原子を有すアルキルである；

R\*は、同一かまたは各存在ごとに異なり、そしてアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、または3から12までの炭素原子を有すカルボン酸、または、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、シアノ、またはエポキシ部分で置換されたアルキルである；

本発明の実施において使用する、特に好ましい官能化したプロトン酸溶質は、前記の式V IおよびV I'に表されるものであつて：

はアルコキシ；または、1つまたはそれ以上のハロゲン部分で置換された、6からおよそ14までの炭素原子を有するアルキルであり；

R\*は、4から14まで、特定すれば12の炭素原子を有する、アルキル部分またはアルコキシ部分、または、1つまたはそれ以上のハロゲンで置換されたアルキル部分である。

本発明の最も好ましい実施態様において、官能化したプロトン酸溶質は、ドデシルベンゼンスルホン酸である。

使用される官能化したプロトン酸の量は、要求される導電率の程度によって、変化し得る。一般に、充分に官能化したプロトン酸をポリアニリンを含有する混合物に添加することにより導電性物質を形成する。使用される官能化したプロトン酸の量は少なくとも、一般に、少なくともおおよそ $10^{-5}$ S-cm<sup>-1</sup>の導電率を有する導電性ポリマー（溶液状態かあるいは固体状態）を提供するのに充分な量である。一般則として、必要量はかなり少量であり、すなわち、10重量%（組成物全体をベースとして）または要求される導電率を付与するために予測される量よりも少ない。これは、プロトン酸の官能化した対イオンが、単に基材中で分散または懸濁しているわけではなく、基材中で、溶解または充分に混合されていることに起因する。導電率の上限値は、決定はしておらず、使用されるポリアニリンのタイプに応じて変動し得る。一般に、得られる導電率の最高値は、ポリマーの環境安定性に過度に不利な影響を与えることなしに、得られる。本発明の好ましい実施

Aはスルホン酸またはカルボン酸；

n\*は1から3までの整数；

m\*は0から4までの整数で、ただしn\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、6からおよそ14までの炭素原子を有すアルキル、アルケニル、アルコキシ；または、アリールアルキルであつて、ここで、アルキルまたはアルキルの一部またはアルコキシは、4からおよそ14までの炭素原子を有す；または1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、シアノ、またはエポキシ部分で置換された、6からおよそ14の炭素原子を有すアルキルである；

R\*は、同一かまたは各存在ごとに異なり、そして、4から14までの炭素原子を有す、アルキル、アルコキシ、アルキルスルホニル、または、そのアルキル中に4から14までの炭素原子を有し、1つまたはそれ以上のハロゲン分子でさらに置換されたアルキル。

特に好ましい実施態様の中で、本発明の実施において使用する、最も好ましい官能化したプロトン酸溶質は、前記の式V IおよびV I'に表されるものであつて：

Aはスルホン酸；

n\*は1または2の整数；

m\*は3または4の整数で、ただしn\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、6からおよそ14までの炭素原子を有すアルキルまた

態様において、使用される官能化したプロトン酸の量は、少なくともおおよそ $10^{-10}$ S-cm<sup>-1</sup>の導電率を提供するのに充分であり、そして特に好ましい実施態様においては、少なくともおおよそ $10^{-5}$ S-cm<sup>-1</sup>の導電率を提供するのに充分である。これら特に好ましい実施態様の中で、最も好ましい実施態様は、置換されていないポリアニリンを使用し、および充分な量の酸を使用することにより、少なくともおおよそ $10^{-5}$ S-cm<sup>-1</sup>の導電率を提供する。

#### 基材

本発明による物質の任意の三つめの成分は、基材である。基材は、絶縁性または半導性の物質である。この基材は、有機溶媒であり得るし、または、ポリアニリンおよびドーパントを有する。目的とする充分な混合物（溶液など）を形成するように加工処理の際に流動（液体または半固体）体へ投入し得る、バルクのオリゴマー物質またはポリマー物質またはプレポリマー物質であり得る。非極性の対イオンの場合においては、非極性または弱極性の溶媒またはポリマーを基材として使用することが好ましい。本明細書中で使用する「非極性または弱極性の有機溶媒、またはオリゴマーまたはポリマー液体」などは、溶媒による流動体であるかまたはそれとみなされ得て、そして、室温での誘電率が、約12に等しいかそれ以下である物質を表している。これら基材は好ましくは、通常の有機溶媒、または溶解性、既性のあるオリゴマーまた

はポリマーであって、誘電率が15かそれ以下のものである。特に好ましい非極性の基材は、誘電率がおよそ10に等しいかそれ以下である。前記溶媒、またはオリゴマーまたはポリマーである。

有用な通常の溶媒の例には、以下の物質が含まれる：置換されたまたは置換されていない芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、ナフタレン、エチルベンゼン、スチレン、アニリンなど）；高級アルカン類（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなど）；環状アルカン（例えば、デカヒドロナフタレン）；ハロゲン化アルカン（例えば、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタンなど）；ハロゲン化芳香族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンなど）；アルコール類（例えば、*n*-クレゾール、ベンジルアルコール、2-ブタノール、1-ブタノール、ヘキサノール、ペンタノール、デカノール、2-メチル-1-プロパノールなど）；高級ケトン類（例えば、ヘキサノン、ブタノン、ペンタノンなど）；複素環式化合物類（例えば、モルホリン）；ペルフルオロ化炭化水素類（例えば、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロベンゼンなど）である。例えば、キシレンおよびクロロベンゼンの混合物のような非極性有機溶媒の混合物もまた、使用し得る。

半導体（すなわち、 $10^{-8}$  S-cm<sup>-1</sup>までの導電率を有する物質）の例には、ドーピングされていないかまたは軽度ドーピングされ、

R置換基に依存する。一般に、ほとんど極性のない置換基、および／または、ポリブレンドの調製に使用される、ほとんど極性のない他のポリマー類は、低い誘電率を要求する。逆説に、より極性の高い置換基、および／または、ポリブレンドの調製に使用される、より極性の高い他のポリマー類は、高い誘電率を要求する。

好ましい通常の有機溶媒は、トルエン、キシレン類、スチレン、アニリン、デカヒドロナフタレン、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、モルホリンであり、そして、特に好ましい有機溶剤は、トルエン、キシレン類、デカヒドロナフタレン、およびクロロホルムである。これら実施形態の中では、溶媒は、キシレンのような芳香族炭化水素であり、そして、クロロホルムのようなハロゲン化炭化水素である。

#### 全体の比率

各物質の比率は、決定していなくて、広く変動し得る。しかしながら、以下のガイドラインが、本発明において特に有用な物質を生成する上で重要と考えられる。官能化したプロトン酸の量は可塑性の組成物または溶液が形成されるかどうかの決定に役立ち得る。一般に、プロトン化（官能化した対イオンに関連する）の程度が高いほど、溶媒中のプロトン化した導電性ポリマーの溶解性は大きくなる。逆説に、プロトン化の程度が小さいほど（および官能化した対イオンの濃度が低いほど）、溶媒中の導電性ポリマーの溶解力性は小さくなるが、ポリマーは、依然可塑性を有する。例えば、実施例

5と6に示されるように、置換されていないポリアニリンの場合、プロトン化のレベルはアニリン繰り返し単位あたり、およそ1.0かそれ以上の当量の官能化したプロトン酸である時、溶解性導電性ポリマーが提供される。しかしながら、プロトン化のレベルがアニリン繰り返し単位あたり、およそ1より小さい当量のプロトン酸である時、可塑性導電性ポリマーが形成される。前記のように、充分なプロトン化により、溶解性導電性ポリマーまたは可塑性導電性ポリマーのいずれかが形成される。本発明の好ましい実施形態では、プロトン酸添加のレベルは、導電性ポリマー類の溶媒が得られる程度である。

その他の有用な基材には、液化的（熔融性）のバルクのオリゴマーおよびポリマーを含む。有用なオリゴマー液体の例としては、液化的高級アルカン類（例えば、ヘキサトリアコンタン、ドトリアデカン、オクタデカン）；分枝状高級アルカン類およびワックス類、およびペルフルオロ化高級アルカン類およびワックス類がある。有用なポリマー基材の例としては、液化的ポリエチレン類、イソタクチックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（エチルビニルアセテート）、ポリブタジエン類、ポリイソプレン類、エチレンビニレン共重合体類、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブタレンテレフタレート）および、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン6.6などのナイロン類である。有機溶媒にポリマー類を添加した混合物も使用され得、この場合の溶媒は、可塑性として、ポリマーに役立ち得る。

どのような特定の条件下においても、使用のために選択される有機基材は、主として、ポリアニリン、および／または、官能化したプロトン酸、および／または、置換されたまたは置換されていないポリアニリンとのブレンドを形成するために選択された1種またはそれ以上の他のポリマー類の種々の

5および6に示されるように、置換されていないポリアニリンの場合、プロトン化のレベルはアニリン繰り返し単位あたり、およそ1.0かそれ以上の当量の官能化したプロトン酸である時、溶解性導電性ポリマーが提供される。しかしながら、プロトン化のレベルがアニリン繰り返し単位あたり、およそ1より小さい当量のプロトン酸である時、可塑性導電性ポリマーが形成される。前記のように、充分なプロトン化により、溶解性導電性ポリマーまたは可塑性導電性ポリマーのいずれかが形成される。本発明の好ましい実施形態では、プロトン酸添加のレベルは、導電性ポリマー類の溶媒が得られる程度である。

一般に、液体または半固体として、どのような量でも、少なくともプロトン化された導電性ポリマーを有する粘性ゲルを形成するので、溶媒の量の比としての溶媒基材の量は、決めることはないと考えられる。本発明のこれら粘性の実施形態は導電性サーキットリー（circuitry）のシルクスクリーニング（silkscreening）および基材上の薄膜被膜への適用に、特に有用である。しかしながら、その他の適用には、かなり短い時間内、すなわち30分かそれ以下、コンテナ形状または型に適合するのに少なくとも充分な程度に流動するような点まで；または、フィルムおよびファイバーに押し出せるような点までゲルまたは溶液の粘度を下げるのに充分な液体溶媒を使用することが好ましい。好ましくは、このような液体は、溶媒の粘度をおよそ10,000センチポイズより低くする



のに十分な量で存在し、そしてさらに好ましくは、1からおよそ1000センチボアズである。

本記載のように、本発明における導電性ポリマー組成物は、ポリアニリン、プロトン酸、および溶媒または可塑剤基材（すでに記したように、いくつかの場合ではプロトン酸であり得る）を含有する。これら物質の相対比率は、以下のような範囲であり：

0.01重量%から100重量%のポリアニリンおよびプロトン酸  
99.99%から0%の基材、好ましくは、

0.01重量%から99重量%のポリアニリンおよびプロトン酸  
99.99%から1%の基材、さらに好ましくは、

0.05%から50%のポリアニリンおよびプロトン酸および  
99.95%から50%の基材。

これらの割合は非常に好ましい組成物として以下を含むように表現され得る。

ポリアニリン	1重量部。
プロトン酸	アニリンの繰り返し単位10毎に少なくとも1つのプロトン酸のプロトンとして好ましくは繰り返し単位8毎に少なくとも1つから各アニリン繰り返し単位毎に20のプロトン酸のプロトンまで—典型的には、0.01重量部から20重量部まで。

これらの4番目の成分は、全混合物中の11%程度で存在し、そして、必要に応じて、全く除去し得る。概して、商業的に魅力のある生成物では、全最終生成物の2重量%から11重量%で4番目の成分として、これらが添加される。

#### プロセス

本発明の組成物を形成する方法は、広く変更可能である。しかしながら、ある段階で、液体（液体、半固体、または溶融体）中でポリアニリンおよびドーパントで加工される基材の適切で充分な混合物を確保し得ることは重要である。

例えば、プロトン化されたアニリンポリマーおよび官能化した対イオンを含有する本生成物を形成する一つの方法は、同時に、アニリンポリマー、官能化したプロトン酸および液体としての溶媒を反応させることである。従って、例えば、固形パウダーとしてポリアニリン、液体としてキシレン、および液体としてドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）を混合容器に投入することにより、プロトン化された導電性ポリマーが形成され、そしてこの導電性ポリマーはキャストされ得る。充分な量のDBSAが所望の量のポリマーをドーピングするのに用いられ、そして、充分な量の溶媒が溶媒の粘性を制御しやすいレベルにまで減少させるのに使用される。このような混合の条件は、決定したものではない。

本発明における、プロトン化された導電性ポリマーを含有する生成物を調製する別の方法は、最初にポリマーと溶媒とを混合し、その後、官能化したプロトン酸を溶媒または二相

基材

0.1部から500部まで、特定され（過剰の酸を含有する）ば0.2部から200部まで。

ポリアニリンのホモポリマーまたは共重合体、官能化したプロトン酸および溶媒に加えて、本発明の組成物には、必要に応じて他の成分を含有し得る。このような任意の成分の性質は、広く変え得るし、そして、ポリマー物品を含む技術分野の当業者に公知物質を包含し得る。溶解性の成分に関しては、溶媒または溶媒から調製された最終的な物品のいずれも、その物理的または機械的性質を変化させ得る物質が存在し得る。このような物質の例は、可塑剤類、オリゴマー類または他の通常のポリマー類（例えばポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリジン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリスチレン、ナイロン、セルロースアセテートブチレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンセルロースアセテート、ポリフェニレンオキサイドなど）である。不溶性の4番目の成分に関しては、組成物からキャストされる導電性ポリマーのベースを調合または形成する物質が存在し得る。これら4番目の成分は、他の導電性ポリマー類、他のポリマー類（例えば、ドーピング時に導電性になり得るポリ（3-アルキルチオフェン）、グラファイト、金属導体、補強ファイバー類および不活性充填剤（例えば粘土およびガラス））である。こ

系に添加することである。従って、例えば、ポリアニリンパウダーをキシレン溶媒に混合した場合は、このパウダーは通常の条件下で、長期閉鎖中に堅固したままとなる。この堅固な膜への官能化したプロトン酸、例えばDBSA、の添加は、上記パウダーのプロトン化を引き起こし、そして、その後、プロトン化された導電性ポリマーの膨潤および可溶化を引き起こす。

他の方法においては、最初に固体ポリマーパウダーを官能化したプロトン酸、例えばDBSA、と混合し、そして、ポリマーはプロトン化される。その後、プロトン化されたポリマーを例えばキシレンと混合し、そして溶媒が形成される。

ポリアニリンのホモポリマーまたは共重合体、および官能化したプロトン酸を含有する溶媒を調製する他の方法では、実施例16に記載のように、官能化したプロトン酸存在下の非極性または弱極性溶媒または可塑性液体中で、直接的に上記ポリマーが合成される。この方法は、官能化したプロトン酸が、ここでの乳化重合において界面活性剤として機能し、そして、高分子量の上記ポリマー、およびエマルジョン由来の高い導電率の生成物が得られる点で、特に興味深い。

他の方法では、本発明における物質は、3段階で調製され得る。最初にエノラルジン塩中に、ポリアニリンを含有する溶解性導電性ポリアニリン複合体が、 $H^+(M^+R_-)$ が官能化したプロトン酸である場合、 $(M^+R_-)$ である対イオンと複合体を形成する。実例として、

M = SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

R = カンホル である。

そして、溶解性の導電性ポリアニリン複合体を所望の量のPMMAまたはその他のいかなる適当な非品質のバルクポリマーとも適当な有機溶媒中で共溶解する。この二つの成分（導電性ポリアニリン複合体および、例えば、上記のPMMA）の濃度は、最終物である導電性フィルム（基材上のキャストイングおよび溶媒の蒸発後に透明であり得る）において所望の割合になるように選択される。

そして、上記導電性フィルムは、電極、帯電防止被覆材などとして使用するために基材上にキャストされる。キャストイング（スピンキャストイング、ドロップキャストイング、ドクターブレードの使用など）の詳細な方法は、二次的基準（例えば、製造の容易性、コスト、基材の形状など）に矛盾のないように選択される。

別のルートは、二つの段階を有する。最初に、導電性の置換されるかまたは置換されていないポリアニリン複合体およびPMMA（またはその他の非品質、溶解処理し得るバルクポリマー）のポリブレンドを直前に記載の方法を使って調製し、続いて溶媒の蒸発を行って、所望の組成物の固体のポリブレンドを得る。溶解し、そして、所望の表面上に導電性ポリブレンドを被覆することにより、フィルムが形成される。この別ルートは、導電性が、複合体表面を有する基材上に直接形

成され得るという独特の利点を有する。

本発明における導電性ポリマーを含む生成物または形成体の形成後、それらを延伸またはそうでなければ屈曲することにより、しばしば、それらの物理的または電気的性質を増大させ得る。このプロセスおよびその満足すべきガイドラインは実施例中に記載される。

本発明の溶液または可塑性組成物を使用するためには、種々の方法が考えられる。上記溶媒は、好ましくは、蒸発による除去だけに限らず、どのような通常の溶媒除去方法の使用でも、溶液から除去し得る。あるいは、上記溶媒および未反応の官能化したプロトン酸は、上記溶媒および未反応の官能化したプロトン酸がドーピングされたポリマーよりも實質的に溶解性が高い場合に、抽出剤を用いる抽出により、除去され得る。液状または溶融したオリゴマーまたはポリマーが基材として使用される場合には、固体の導電性物品は、単純に、上記液状組成物を冷却することにより、形成され得る。これは、射出成形、溶融押し出しなどにおいて、通常行われる。あるいは、重合し得るモノマーが溶媒として使用される場合は、固体の導電性物品は、上記モノマーの重合により、形成され得る。後者二つの方法においては、溶媒の除去を要しない。

ポリマーの加工分野における当業者に理解されるように、溶液から、溶媒を除去することより、成形されたポリマー物品を形成する能力は、広い範囲の形状およびサイズの各物品

を調製することを可能とする。従って、例えば、本溶液または表面上に塗布された可塑性組成物から揮発分を除去することにより、所望のどのような厚さのフィルムも調製される。上記溶液を型板を通して押し出すことにより、ファイバーまたはフィルムが製造され得る。同様に、上記溶液または種々の形状の型に入った可塑性組成物から揮発分を除去することにより、型の形状に一致する、成形された物品が調製され得る。溶液の流動し得る最終の状態と最終物品の間の時期で、容子の収縮が起こり得るが、このような収縮が溶液からのポリマーの成形に関与することは、理解されることである。いったん溶液または溶融物が形成された場合、表面上または型に溶液を移す以前に一部または實質的な溶媒の除去は、表面上または型において生じる溶媒の最終的な排出とともに、起こり得ることもまた、予想されることである。4番目のまたは添加した溶解性成分が上記溶液中に投入された場合は、それらが、揮発分でない場合は形成された成形物品中に存在することも、予想されることである。上記4番目の成分が非揮発性液体である場合は、揮発分の除去は、プロトン化された導電性ポリマーまたはドーピングされていない中性ポリマーの新たな液体または可塑性体が残留し得る。添加した成分が揮発性の場合、泡立ったりは伸張した多孔質のポリマーが形成され得る。

4番目または添加した不溶性の成分が上記の溶液または溶融物中に存在する（または懸濁している）場合は、プロトン

化された導電性ポリマーは、不溶性物質の周囲に形成されるか、または、それらで満たされる。例えば、添加した成分がガラスファイバーである場合は、ファイバーの相対量およびプロトン化されたポリマーの残留物は、ファイバーで満たされるポリマー、ポリマーで被覆または含浸されたファイバー、またはファイバーおよびプロトン化された導電性ポリマーのある種の間隙化合物の何れかの形成を引き起こす。不溶性成分の量がかなり、プロトン化された導電性ポリマーの残留物を通過するシステムの場合は、プロトン化された導電性ポリマーで被覆または含浸された不溶性成分の個別の粒子が形成される。不溶性成分および、本発明のポリマーの溶液または溶融物から形成される物品の例には、導電性ポリマーで被覆された、鋭敏な電気装置（マイクロプロセッサ）用ハウジング類、赤外線およびマイクロ波吸収シールド類、可動性電気伝導コネクタ類、導電性ベアリング類、ブラシ類および半導体の光伝導体の接合部、電子部品の包膜用帯電防止物質、カーペットファイバー、コンピューター室の床用ワックスおよびプラスチック用帯電防止スプレーフィニッシャー、およびCRTスクリーン、エアークラフト、自動窓など用の、薄形の光学的に透明性の帯電防止仕上げなどが包含される。

液体水量が種々のデバイスに多くの方法で使用されるように、液状導電体または液状半導体の何れかのような、本発明の溶液または溶融物が使用されることは、予想されることである。このようなデバイスの例には、重力スイッチ類、流体

レベル検出デバイス類、または他の電気的または電子のスイッチがを包含される。このような用途は、溶液の導電率を基礎とし、そして、ナレレン中で、DBSAによるプロトン化されたポリアニリンの場合は、比較的高い電気伝導性で表される。

以下の特定の実施例は、本発明の例示のために提示されるのであって、これに限定する意味ではない。

(以下余白)

#### 実施例 1

ポリアニリンをY. Cao, A. Anderjaska, A. J. HeegerおよびP. Smith, *Polymer*, 30 (1989) 1105 に記載された方法により調製した：新しく蒸留したアニリン (Aldrich) 40 ml, 35%のHCl (Fisher) 50 mlおよび蒸留水400 mlの溶液を1リットルのエーレンマイヤーフラスコ内で調製した。このフラスコを0°Cに維持したクーリングバス中に置いた。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>6</sub> (Aldrich) 45 gおよび蒸留水100 mlからなる酸化剤溶液を添加することにより、重合を行った。酸化剤を全て添加した後(2 hr)、フラスコに蓋をし、さらに3時間攪拌に供した。沈殿したポリマーパウダーを回収し、濾過し、そして蒸留水で洗浄液のpHが8-9になるまで洗浄した。次いで、ポリマーをメタノールで液が覆むまで洗浄し、その後蒸留水および蒸留メタノールを除去するためにエチルエーテルで洗浄した。最後に、ポリマーを室温で48時間真空中で乾燥した。エマルジョン塩基形態のポリアニリンをポリアニリン塩の補償により調製した。ポリアニリン塩10 gを3%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液1000 mlとともに室温で2時間攪拌した。得られたエマルジョン塩基を濾過し(filtered)、洗浄液のpHが7-8になるまで洗浄した。次いで、ポリマーをメタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄し、その後メチルエーテルで洗浄した。エマルジョン塩基を室温で48時間動的(dynamic)真空中で乾燥した。得られたポリマーはいかなる一般的な非極性または弱極性の溶媒にも不溶であり、かつ高分子量であり、91%の硫酸中15°C、0.1% w/wで測定したこ

の非導電性ポリアニリンの固有粘度が、1.1 dl/gであった。

#### 実施例 2

実施例1で調製した非導電性形態のポリアニリン5.43 g (アニリン0.01 M) とp-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) (Tokyo Kasei) 5.19 g (0.01 M) とを、メノウ乳鉢および乳鉢を用い、室温で調製した乾燥ベグ中で完全に混合した。DBSAのアニリン繰り返し単位に対するモル比は0.5であり、エマルジョン塩基形態を導電性塩基形態に完全にプロトン化するのに十分であった。

#### 実施例 3

実施例2を異なるプロトン酸を用いて繰り返した。得られた材料を圧縮したペレットの導電性を、実施例2の物質の導電性ととも表1に示す。

(以下余白)

表 1.  
異なるプロトン酸によりプロトン化されたエマルジョン塩基の導電率(σ)

酸	σ (S/cm)
エマルジョン塩基	
H	22
CH <sub>3</sub>	71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	10
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	19
CF <sub>3</sub>	10
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	4.8
3-クロロベンゾ酸	35.5
(L,D) シンボル	1.6
(TS)-(+) カンボル	2.7
(IR)-(+) カンボル	2.0
ジメチルアミン	5.8
ベンゼン	41
p-トルエン	22
4-エチルベンゼン	17
m-キシレン-4-	1.4
4-ドデシルベンゼン	28.4
m-メトキシベンゼン	5.4
O-メキシレン-5-	7.7x10 <sup>-3</sup>
p-フロロベンゼン	7.3
p-メドキシベンゼン	6.3
2,4,5-トリフロロベンゼン	1.3x10 <sup>-1</sup>
アニリン-2-	2.0x10 <sup>-2</sup>
4-ニトロベンゼン-2-	5.7x10 <sup>-2</sup>
m-フェニルジアニリン	2.0x10 <sup>-3</sup>
2-クロロ-4-メトキシベンゼン-5-	1.3x10 <sup>-3</sup>
2-ナフタレン	0.03
1-ナフタレン-2-ナフタレン-4-	
ジフルオロベンゼン	0.2
8-クロロ-5,7-ジメチロ-2-ナフタレン	8.0x10 <sup>-3</sup>
4-クロロ-3-ニトロ-1-ナフタレン	2.4x10 <sup>-3</sup>
3-ピリジン	1.0x10 <sup>-1</sup>

B-エトキシエタレン-5-	$1.3 \times 10^{-5}$
ポリスチレン-p-	0.1
ポリ(オレイフィエンビド-スチレン-p)	$10^{-8}$
(c):	
ドデシルスルフェート	4
トリ- <i>n</i> -ブチルアンモニウムクロゲンスルフェート	$2.7 \times 10^{-5}$
C <sub>8</sub> F <sub>9</sub> COOH	$4.5 \times 10^{-4}$
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	2.7
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH	$8.8 \times 10^{-3}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (BOH) <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$
ビス(2-エチルヘキシルクロゲンホスフェート)	7
ジフェニルクロゲンホスフェート	1.5

\* 165℃で30分は保持した。

ポリアニリンは多様なプロトン酸によりプロトン化し得ることが本実施例により示された。

(以下余白)

量をキシレン10g中1gとした以外は、実施例5を繰り返した。この複合体のDBSA/PANモル比に対するキシレンへの溶解度を、図1Bに示す。

#### 実施例7

実施例2由来の物質1gと追加DBSA1gとを混合し、DBSA/アニリンのモル比を1.3にした。得られた混合物の溶解度を種々の溶媒中で試験した。混合物0.1gを種々の溶媒10g中に入れ、室温で1時間攪拌した。その結果を表2に示す。

表2  
溶媒に対するポリ(アニリン-DBSA) (DBSA/PAN = 1.3) の溶解性

溶媒	溶解	試験量 (g)
トルエン	可	2.4
1,2,4-トリクロロベンゼン	可	5
クロロホルム	可	4.8
アセトン	可	2.2
キシレン類	可	2.2-2.6

\* ~80℃以上

#### 実施例4

実施例2の物質0.1gとDBSA0.1gとを混合した。この混合物をキシレン20g中に入れ、超音波バス中で48時間処理し、次いで遠心分離した。ポリアニリン・DBSA複合体のほとんどが溶解し、暗緑色の溶液を得られた。デカントにより、若干の不溶固体を除去した。

#### 実施例5

実施例4の溶液をエバポレートして固体を得、アセトンで洗浄して余剰DBSAを除去した。このようにして得られたポリアニリン・DBSA複合体の重量を測り、該溶液中の導電性ポリアニリン複合体の含有量を計算した。その後、以下の範囲で変化する追加量のDBSAを用いた以外は、実施例2を繰り返した：0（すなわち実施例2の基準物質である）、0.05、0.1、0.3、0.4および0.5g。導電性ポリアニリン・DBSA複合体の該溶液中での濃度を求め、溶液中でのPANに対するDBSAの重量のモル比に対してプロットしたのが図1Aである。これらの結果は、可溶性導電性のポリアニリン・DBSAを得るためには、アニリン繰り返し単位あたり0.5当量以上の官能化されたプロトン酸が必要であることを示している。これ未満の量では、ドーパされた、導電性の可溶性形態のポリマーとなる。

#### 実施例6

キシレン10g中のPANI・DBSA (DBSA/PAN = 0.5) 塩の初期

DBSAの代わりにヘキサンスルホン酸およびオクタンスルホン酸を用いて実施例2および5の上記実験を繰り返したところ、同様の結果が得られた。

#### 実施例8

実施例2を繰り返した。モル比DBSA/PAN = 0.5のPANI・DBSAを表3に挙げる種々の可溶性とを混合した。PANI・DBSA複合体 (DBSA/PAN = 0.5) のキシレンへの溶解度も表3に挙げる。非極性有機溶剤にPANI・DBSA複合体を溶解するために実施例5で用いた余剰DBSAを、広範囲の非酸性添加剤によって代替し得ることが、本実施例により示された。

(以下余白)

表 3. 可塑化剤添加率存在下 DBSA/PhN=0.5 のキレンへの溶解度

添加剤 (A)	商標	A/P/HN E.N.CC	濃度 (%)
721-1-12系:			
4-ヘキシルオキシフェニル $C_6H_{13}OC_6H_4OH$		0.5	0.3
3-ヘキシルフェニル $CH_3(CH_2)_4C_6H_4OH$		0.5	6.8
		0.75	10.2
1-ヒトフェニル $C_6H_{13}C_6H_4OH$		0.5	0.2
		2.0	7.1
4-ドデシルフェニル		0.5	1.4
		1.0	6.7
4-(18N-774n)-721-1-12 $(CH_3)_3C-C_6H_{12}C_6H_4OH$		1.0	4.4
		2.0	7.8
2,6-ジ-18N-774n-4-メチル721-1-12 $[(CH_3)_3C]_2C_6H_3[CH_3]_4C_6H_4OH$	BHP	1.0	0.7
3,4-ジフェニル $(CH_3)_2C_6H_3OH$		1.0	0.5
2,6-ジフェニル $(CH_3)_2C_6H_3OH$		1.0	1.9
721-1-12系:			
4-ヘキシルオキシフェニル $CH_3C_6H_4SO_2CH_3$		0.5	2.0
2,6-ジフェニル $CH_3C_6H_4SO_2CH_3$		0.5	2.0
4-ヘキシルオキシフェニル $CH_3C_6H_4SO_2CH_3$		0.5	0.4
2,6-ジフェニル $CH_3C_6H_4SO_2CH_3$		0.5	0.6

### 实施例 9

DBSAの代わりに(±)-10-カンホルスルホン酸(CSA)を用いて、実施例2および5を繰り返した。PANI・CSA複合体(CSA・PANI 0.5および0.1) 2.8 gおよび8 gを、実施例と同様に $\alpha$ -クレゾール 100 g中で処理した。PANI・CSA複合体は室温で溶解し、粘性の暗褐色溶液が得られた。同様な結果が、光学活性な(1S)-(+)-10-カンホルスルホン酸および(1R)-(-)-10-カンホルスルホン酸について得られた。PANI・DBSA系とは異なり、余剰な官能化されたプロトン酸(すなわちアニリンPANI繰り返し単位あたり0.5当量以上の酸)は、 $\alpha$ -クレゾール中で溶解したPANI・CSAの場合には必要でないことを、本実施例は示している。種々の有機溶剤中へのPANI・CSAの室温での溶解性を表4に挙げる。

(以下余白)

表 4. 複合材料溶液中への PANI-CSA の溶解性

[illegible]

⊕ 易站, 准确率 10% (1/10) 以上。  
 ⊙ 可站, 准确率 10% (1/10) 未测。

### 实施例 10

PAHおよび選択した官能化されたプロトン酸の溶解性を、  
非極性および弱極性有機溶媒中で試験した。その結果を表5  
に挙げる。

表 5

電解液に溶媒としてイソブタンを含有する有機溶媒溶液を用いてプロトン化された PANI の電導率の測定結果

試料	溶媒			
	イソブタン	キシレン	CH <sub>3</sub> Cl	メチレンクロライド
電解液に溶媒としてイソブタンを含有する有機溶媒溶液				
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	○	○	○	○
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	○	○	○	○
C <sub>6</sub> H <sub>16</sub>	○	○	○	○
4-ドキシメチルベンゼン	○	○	○	○
(L.O.) カンナール	○	○	○	○
エチルベンゼン	○	○	○	○
0-アセチルベンゼン	○	○	○	○
0-クロロベンゼン	○	○	○	○
ヒドロキシベンゼン	○	○	○	○
トリクロロベンゼン	○	○	○	○
2-ヒドロキシ-4-メチルベンゼン	○	○	○	○
4-ニトロヒドロキシ-2-メチルベンゼン	○	○	○	○
4-ヒドロキシベンゼン	○	○	○	○
2-[[4-[[2-ヒドロキシ-4-メチルベンゼン] 1-イル] 1-エチル] 1-エチル]	○	○	○	○
電解液に溶媒としてイソブタンを含有する有機溶媒溶液				
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> COOH	○	○	○	○
2-エチルヘキシル	○	○	○	○
2-エチルヘキシル	○	○	○	○
2-エチルヘキシル	○	○	○	○

○ 電導率、電導率 10% (w/w) 以上。  
○ 電導率、電導率 10% (w/w) 未満。  
○ 電導率、電導率 10% (w/w) 未満。

および延伸フィルムの導電性を、標準的な 4 プローブ法を用いて測定した。その結果を表 6 に要約する。本実施例における引張の使用は、ポリマーの物理的および電気的特性を向上させるためにおこなう、導電性ポリマー構造の物理的変形の一般的な使用の一例である。約 50% 変形から 100% 変形の量の変形、延伸、引張等が好適に用いられ得る。

表 6

PANI-DBSA 系 UHMW PE 系複合フィルムに電導率

PANI-DBSA 含有率 (%)	導電率 (S-cm <sup>-1</sup> )	
	未延伸	延伸
7.1	8.4×10 <sup>-4</sup>	2.5×10 <sup>-2</sup>
11.8	2.9×10 <sup>-1</sup>	3.9
13.4	2.9×10 <sup>-2</sup>	11.5

高性能ポリオレフィン調製におけるこの可溶形態の導電性ポリアニリンの使用の実現可能性を、本実施例は実証している。

## 実施例 13

超高分子量ポリエチレンの代わりにイソタクテックポリブ

## 実施例 11

実施例 4 と同様にして溶液を調製し、ガラスプレート上にキャストした。キシレンをエバポレートし、得られたフィルムをアセトンで洗浄して余剰 DBSA を除去した。残存フィルムを室温で乾燥したところ、205-cs<sup>-1</sup> の 4 プローブ導電性を有していた。

上記の実験を、キシレンの代わりにクロロホルム、トリクロロベンゼン、トルエンまたはデカリンで繰り返したところ、同様の結果が得られた。

## 実施例 12

実施例 3 と同様にして調製した溶液 5 g を、超高分子量ポリエチレン (UHMW PE Hostalen GR 412、重量平均分子量 2,000,000) 0.17 g、抗酸化剤 0.01 g、およびキシレン 11.4 ml と混合し、オイルバス中で 125.5℃ にて 1 時間加熱した。得られた高温の溶液をアルミニウムプレート上にキャストした。キシレンを室温の空气中でエバポレートすることにより除去した。ポリアニリン-DBSA 複合体の含有量は、フィルム中、11.8% v/v であった。同様の実験を繰り返したが、ポリアニリン-DBSA 複合体の含有量は 7.1% および 13.4% v/v とそれぞれ変化した。フィルムの一部を、ホットプレート上で 105℃ にて引張比 1 = 40 (1 = 最終長を初期長で割ったもの) になるまで延伸した。この延伸フィルムは、顕著な機械特性 (ヤング率 40 GPa 以上かつ引張強度 2 GPa 以上) を有していた。未延伸フィルム

ロピレン (M<sub>w</sub> ~ 100,000 ダルトン) を用いて、実施例 12 を繰り返した。このブレンドの導電性を 4 プローブ法で測定し、図 2 A に示す。

## 実施例 14

PANI-DBSA、キシレン、および超高分子量ポリエチレンの代わりに p-クレゾール中の PANI-CSA (CSA/PhH モル比 = 0.5)、ならびに p-クレゾールに溶解したナイロン 4、8 および 12 を、それぞれ用いた以外は、実施例 12 を繰り返した。溶解は室温で行った。このブレンドの導電性を 4 プローブ法で測定し、図 2 B に示す。

## 実施例 15

実施例 14 を繰り返した。ポリスチレン、ポリカーボネート、アセルフアスナイロン、ポリアクリロニトリル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリスルホン、および ABS について、同様の結果が得られた。

多種の絶縁ポリマーとの溶液処理されたブレンドの導電性データを、表 7 に要約する。

(以下省略)

表 7. PANI-官能化したシリコン電導体とポリマーの重合による導電性ポリマーの合成

モノマー	試料	溶媒	$\sigma \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ プレポリマー PANI-重合後	重合後の電導率 ( $\text{S/cm}$ ) ( $\times 10^4$ )
モノマー:				
ポリエチレン (PE)	DBSA	キシレン、 デカリン	0.10	5 (0.30) (純粋) 0.1 (0.30) (本試料)
ポリプロピレン (i-PP)	DBSA	キシレン	0.10	10 (0.40)
ポリスチレン (PS)	DBSA CSA	$\text{CHCl}_3$ m-クレゾール	0.20 0.01	1 (0.40) 6 (0.08)
ポリブタジエン	DBSA	キシレン		$2 \times 10^{-6}$ (0.06)
ポリクロロブタジエン (ポリマー RTV 738)	DBSA	キシレン		$1 \times 10^{-6}$ (0.02)
シリコン 4.6	CSA	m-クレゾール	0.07	50 (0.50)
シリコン 12	CSA	m-クレゾール	0.07	50 (0.50)
シリコン 330 (シリコン シリコン グラフ) シリコン グラフ	CSA	m-クレゾール	0.03	4.6 (0.08)

(以下空白)

トリガド (H018, シリコン グラフ)	CSA	m-クレゾール	0.04	4.6 (0.08)
ポリマー-ポリアニリン (PC)	CSA	m-クレゾール	0.10	100 (0.60)
シリコン (Silicon) PC	CSA	m-クレゾール	0.02	32 (0.60)
シリコン グラフ - CSA シリコン グラフ PC	CSA	m-クレゾール	0.01	4.6 (0.08)
ポリブタジエン (PAN)	CSA	DMSO		$10^{-2}$ (0.40)
ポリ (メチル メタクリレート) (PMMA)	CSA	m-クレゾール	0.01	70 (0.15)
	DBSA	$\text{CHCl}_3$	0.10	$10^{-1}$ (0.10)
	DBSA	トルエン	0.10	$10^{-1}$ (0.20)
ポリビニルアルコール	CSA	m-クレゾール	0.03	50 (0.45)
ポリビニルピロリドン	CSA	m-クレゾール	0.03	30 (0.30)
ポリビニルピロリドン	CSA	m-クレゾール	0.03	1.9 (0.08)
ポリスチレン p-1700	CSA	m-クレゾール	0.02	5.7 (0.08)
コポリマー:				
ABS	CSA	m-クレゾール	0.02	26 (0.40)
スチレン-ブタジエン (Styroling) (シリコン ブタジエン)	CSA	m-クレゾール	0.03	6.4 (0.086)

(以下空白)

## 実施例 16

新しく蒸留したアニリン (Aldrich) 4.65 g (0.05 M) および DBSA 24.48 g (0.075 M)、ならびにキシレン 250 ml の溶液を、250 ml のエーレンマイヤーフラスコ内で調製した。このフラスコを 15℃ に維持したクーリングバス中に置いた。(NB:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Aldrich) 4.68 g (0.02 M) を蒸留水 20 ml 中に含有する酸化剤溶液を添加することにより、重合を行った。酸化剤を全て添加した後 (30 分間にわたり)、フラスコを重し、攪拌を 24 時間続けた。酸化剤のアニリンに対するモル比は 0.4 であり、モノマー濃度は 0.2 M/L であり、そして DBSA のアニリンに対する比は 1.5 であった。暗褐色の混合物が生成された。

このポリマーエマルジョンをアセトン 150 ml に注ぎ、ポリアニリン・DBSA 複合体と沈殿させた。このパウダーを回収し、濾過し、そしてアセトン 150 ml で 8 回、蒸留水 150 ml で 3 回、そして再びアセトン 150 ml で 3 回洗浄した。最後に、パウダーを室温で 48 時間真空デシケーター中で乾燥した。ポリアニリン・DBSA 収量は 2.1 g であった。パウダー中の DBSA/PANI 比は ~0.3 であった。

導電性ポリアニリン・官能化されたプロトン酸複合体がアニリンモノマーから直接調製され得ることを、本実施例は示している。

更に、このアニリンを有機溶媒中へ可溶させるためにプロトン酸を用い得ること、および、これまで実施されていない重合技術である乳化重合に可溶性化したアニリンを供し得ること

とを本実施例は示している。このプロセスにおいて、溶媒は、プロトン酸および反応物質の相対比率で可能なように、変更し得る。

## 実施例 17

重合温度を 0℃ および重合時間を 16 時間にした以外は実施例 16 を繰り返した。一般的に、この温度は -10℃ から 10℃ の範囲で変化させても同様な結果が得られ得る。時間は温度と反比例して変化し得る。

## 実施例 18 - 21

DBSA のアニリンに対するモル比を、それぞれ、4.0、3.0、2.0、および 1.0 とした以外は、実施例 16 を繰り返した。この実験はまた、DBSA を他の酸類と代えても繰り返し得る。

## 実施例 22 - 25

重合のための溶液を、それぞれ、クロロホルム (22)、トルエン (23)、デカリン (24)、および 1,1,1-トリクロロベンゼン (25) とした以外は、実施例 16 を繰り返した。他の低誘電率の非水溶性溶媒も、所望により使用し得る。

## 実施例 26

重合温度を 1℃ にした以外は実施例 22 を繰り返した。上記重合における収量は、補償後に回収した (実施例 1 の

手順による) エマルジョン塩基の量と、初期アニリンモノマーの量との比から計算した。実施例14・15のポリアニリン・DBSA複合体の導電性を、通常の4プローブ法で室温にて圧縮ペレットについて求めた。ポリアニリン・DBSA複合体および補償後に得られたエマルジョン塩基の固有粘度 ( $\text{dl/g}$ ) を、25℃の1%の $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1%  $\text{v/v}$  ポリマー) 中にてウベローデ (Ubbelohde) 粘度計を用いて決定した。その結果を表8・10に表す。

表 8  
ポリアニリン・DBSA複合体の固有粘度

実施例	温度 (°C)	w/w%	導電率 ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{dl/g}$ )	
				初歩	塩基
8	25	32.4	1.7	0.99	1.27
9	0	32.6	1.0	1.21	1.70
24	25	33.6	0.8	1.26	1.67
18	0	36.9	0.5	1.92	2.61

乳化重合をより低い温度で行うことが良いことを、この表の結果は示している。有機溶媒中でポリアニリン・官能化された酸複合体を直接調製することが、ポリマーのかなりの高分子量化を導き得ることもまた示している (実施例1参照)。

ポリアニリン・官能化された酸複合体が、種々の非極性または弱極性有機溶媒中で直接調製し得ることを、この表の結果は示している。

#### 実施例 27

実施例15の混合物を、重合終了直後、ポリアニリンのアセトンへの沈殿の前に、4000 rpmで1時間遠心分離した。可溶部分をアセトン/水1:1の混合物400 mlで3回分液ロート中でデカントおよび洗浄し、余剰DBSAおよび硫酸アンモニウムを除去した。明黄色のポリアニリン・DBSA複合体のキシレン溶液を得た。これは、室温で保存しても安定であった。数カ月の間沈殿は見られなかった。溶液中のポリアニリン・DBSA複合体の含有量を、キシレンをまず空気中でエバポレートし、続いて室温で24時間真空中でエバキュエーションして求めた。典型的な含有量の値は、実施例15の重合条件での2%  $\text{v/v}$  であった。

#### 実施例 28

実施例15の物質0.1 g、DBSA0.1 g、およびキシレン20 gの混合物を調製し、一晚超音波浴中で処理した。得られた溶液を4000 rpmで遠心分離した後、デカントした。ポリアニリン・DBSA複合体の溶液中の濃度を、実施例5と同様にして求めた。典型的なこの含有量の値は0.5%  $\text{v/v}$  であった。実施例

表 9  
DBSA/7-ニトロキシレン

実施例	w/w%	導電率 ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{dl/g}$ )	
			初歩	塩基
10	4.0	27.2	0.4	0.38
11	3.0	37.0	0.2	0.21
12	2.0	34.0	0.2	0.24
8	1.5	32.4	0.7	0.99
13	1.2	32.6	0.7	0.48

ポリアニリン・官能化された酸複合体が、広範囲のDBSA/PhR比において直接調製し得ることを、この表の結果は示している。

表 10  
キシレン・DBSA

実施例	w/w%	導電率 ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{dl/g}$ )	
			初歩	塩基
8	キシレン	32.4	3.7	0.99
14	$\text{CHCl}_3$	33.6	0.8	1.26
15	トルエン	36.7	1.2	1.09
16	アニリン	36.8	0.1	1.07
17	トリクロロベンゼン	33.3	2.0	0.81

15のパウダーがキシレンに再溶解し得ることを、本実施例は示している。

キシレンの代わりにクロロホルム、トリクロロベンゼン、トルエン、またはデカリン (90℃) を用いて上記の実験を繰り返したところ、同様な結果が得られた。

#### 実施例 29

実施例27の物質0.1 g、DBSA0.1 g、およびキシレン10 gの溶液を、実施例28の方法に基づいて調製した。ポリアニリン・DBSA複合体の単独の (Free standing) フィルムを、溶液からキャストし、そして室温で乾燥し、続いてアセトンで洗浄することによって得た。得られた単独のフレキシブルフィルムの典型的な導電性は、約  $148 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  であった。この手順で得られたフィルムのプロトン化レベルは0.3だけであったので、フィルムをHClの1 M水溶液で更にプロトン化することにより導電性を  $400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  に高められる。

ポリアニリンについて通常報告される値を顕著に上回る値の導電性を有するフィルムが製造されたことを、本実施例は示している。

#### 実施例 30

導電性ポリアニリンの溶液を実施例15の方法に基づき直接作製した以外は、超高分子量ポリエチレンおよびポリアニリン・DBSA複合体から、実施例12の方法に基づいてフィル



ムを調製した。ポリアニリン・DBSA複合体のポリマー含有量に対する重量比を、0.002から0.01、0.024、0.048、0.09、0.17、0.29、0.44、0.55まで変化した。乾燥後、ポリアニリン/UHMW PE ブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。その結果を図3に示す。

これらのフィルムを、ホットプレート上で105℃にて引張比1:40になるまで延伸した。延伸フィルムは、ポリアニリン・DBSA複合体がUHMW PEマトリックス中の均一な分布していることを示し、そして、偏光下においては、高い光学異性が観察された。延伸フィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。未延伸フィルムとの比較において、引張後の導電性は、フィルムの組成によって1-3桁高くなった(図3参照)。延伸フィルムは顕著な機械特性を有していた。

電気的および機械的高特性を有する高粘性ポリマーブレンドの調製におけるこの可溶形態の導電性ポリアニリンの使用の実現可能性を、本実施例は示している。

#### 実施例31

室温にてクロロホルム7.5g中ポリスチレン(Polystyrene, Mw 125,000-250,000)2.5gの溶液を、それぞれ調製した。実施例18の方法に基づいて導電性ポリアニリンの溶液を直接生成し、そしてポリアニリン・DBSAのポリスチレンのクロロホルム溶液に対する重量比がそれぞれ0.011、0.022、0.05、

得られた均一な溶液を、ガラス基板上にキャストした。溶液を真空中で室温にてエバポレートした。得られたポリブレンドフィルム中のポリアニリン・DBSA複合体の最終濃度は、6% v/vであった。このフィルムをオープン中で160℃にて30分間硬化させた。導電性で非常に弾性に富むポリアニリン・DBSA/ポリブタジエンラバーフィルムを得た。このフィルムは、 $1 \times 10^{-6} \text{ S-cm}^{-1}$ という導電性を示した。このフィルムの硬化前の導電性は、 $1 \times 10^{-8} \text{ S-cm}^{-1}$ であった。この導電性エラストマーは、破断せずに600%まで可逆的に長く変形し得た。

#### 実施例34

ポリブタジエンの代わりにシリコーンラバー(Dow Corning RTV 735)を用いた以外は、実施例33を繰り返した。このエラストマーをキシレンをエバポレーションした後、室温にて硬化した。このシリコーンラバー中のポリアニリン・DBSA複合体の最終濃度は、1% v/vであった。このエラストマーの導電性は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S-cm}^{-1}$ であった。可溶性ポリアニリンにより、顕著な弾性特性を有する導電性製品を製造し得ることを、上記実施例33および34は、示している。

#### 実施例35

実施例2の物質1.66gとキシレン17.7g(13% v/v)とを超音波浴中で混合した。1時間後、キシレン中のポリアニリン・DBSAの安定なエマルジョンを得た。

0.1、0.11、0.24、0.39、0.62、0.89になるような量で、ポリスチレン/クロロホルム溶液に添加した。この粘性溶液をキャストしてフィルムにし、クロロホルムを真空中で室温にてエバポレートした。驚くほどクリアで透明なフィルムがこのようなして得られた。ポリブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。そのデータを図4に示す。

この可溶導電性ポリアニリンの、顕著な光学的クリアさを有する導電性製品の製造のための使用の実現可能性を、本実施例は示している。

#### 実施例32

ホストポリマーをポリスチレンの代わりに共役されたポリマー、ポリ(3-オクタチルチオフェン)(Norte 07, Mw = 125,000)を用いる以外は、実施例31を繰り返した。ポリアニリン・DBSAのポリ(3-オクタチルチオフェン)のクロロホルム溶液に対する重量比は、0.032、0.062、0.15、および0.21であった。これらポリブレンドフィルムの導電性測定の結果もまた、図4に示す。

#### 実施例33

ポリブタジエン(Aldrich)1gおよび過酸化ベンゾイル20mgを、実施例18の方法に基づいて調製したポリアニリン・DBSAのキシレン溶液10gに、室温にて攪拌しながら溶解した。

#### 実施例36

超高分子量ポリエチレンおよびポリアニリン・DBSA複合体のフィルムを、実施例27の方法に基づき調製した溶液の代わりに、実施例35のエマルジョンを用いた以外は実施例12の方法に基づき調製した。ポリアニリン・DBSA複合体のポリマー含有量に対する重量比を、0.42から0.50、0.50、8、70まで変化した。乾燥後、ポリアニリン/UHMW PE ブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。結果を下記表1に示す。

表 11	
PANi-DBSA含有UHMW PE系フィルム	
導電率	
PANi-DBSA 含有率 (%)	導電率 $(\text{S-cm}^{-1})$
20.1	0.3
42.0	0.1
60.0	1.2
70.0	2.0

導電性ポリアニリンの含有量の大きいポリブレンド系が調製し得ることを、本実施例は示している。

## 実施例 37

導電性形態のポリアニリンを実施例 2 と同様に調製した。この物質の示差走査熱分析 (DSC) スキャンは、約 95℃ で発熱ピーク、約 150℃ で吸熱ピークを示した。BB・DBSA 複合体の熱安定性を、熱重量測定 (TG) 分析 (Mettler TA1000-system) により調べた。複合体は、370℃ を上回る温度で安定であった。ラゴラトリプレスを用いて、室温で得られた混合物を室温にてペレットに圧縮した。動的真空室温度にて 16 時間ポンプした後、ポリアニリン・DBSA 複合体のペレットの導電性を、アルゴンで満たした乾燥ボックス中で、標準的な 4 プローブ法を用いて測定した。得られた導電性は  $21.4 \text{ S-cm}^{-1}$  であった。

注目すべきことに、コヒーレントな薄膜フィルムが 180℃ でプレスすることにより得られた。このことは、官能化されたプロトン酸の可塑性効果を示している。動的真空室温度にて 16 時間ポンプした後、ポリアニリン・DBSA 複合体のフィルムの導電性を、アルゴンで満たした乾燥ボックス中で、測定した。得られた導電性は  $91 \text{ S-cm}^{-1}$  という高いものであった。DBSA などの液体相のプロトン酸自体がいかに溶媒/可塑剤として機能し得るかを、本実施例は示している。この酸は、室温あるいは高温で液体 (液体または半固体) で有り得、本発明の利点を達成し得る。

## 実施例 38

実施例 1 の非導電性形態のポリアニリン 0.051 g (0.001 M)

## 実施例 40

実施例 38-39 の物質の導電性を、標準的な 4 プローブ法を用いて測定した。その結果を図 6 に示す。

導電性形態のポリアニリンは、溶解した状態でポリオレフィンと混合され、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、これらのデータは示している。融解したポリマーが可塑性液体として用い得、そして官能化されたプロトン酸の添加量により、導電性ポリアニリンとポリエチレンの間の高められた親和性を通して導電性を増加し得ることを、実施例 38-39 はまた示している。

## 実施例 41

ポリエチレンの代わりにパウダー状のナイロン 12 (Polylactones) を用いた以外は、実施例 38 および 39 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 175℃ で 30 秒間圧縮し、続いて再圧縮した (再び 30 秒間)。フローおよび混合が起こるのが観察され、室温まで冷却した後、強くフレキシブルなフィルムが得られた。このフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 6 に示す。

導電性形態のポリアニリンは、溶解した状態でナイロンと混合され、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、これは示している。融解したポリマーおよび液体プロトン酸が可塑性液体として用い得ることを、これはまた

と、DBSA 0.161 g (0.0003 M) およびパウダーの線状ポリエチレン (CR 2155,  $M_n = 200,000$ ) 0.254 g とを、室温で満たした乾燥バッグ中、ノック乳鉢と乳鉢で混合した。この混合物を、ホットプレート上で 185℃ にて 30 秒間圧縮した。この 30 秒間の加熱処理工程を更に 3 回繰り返す (合計 4 回)、均一な混合が確実になるようにした。フロー (flow) および混合が起こるのが観察され、室温まで冷却した後強くフレキシブルなフィルムが得られた。ポリアニリン・DBSA (DBSA/PAn = 0.3) 複合体のポリマー総量に対する重量比は 0.1 であった。

## 実施例 39

ポリエチレンの量をポリアニリン・DBSA 複合体のポリマー総量に対する重量比が 0.14、0.20、および 0.11 になるように変化させる以外は、実施例 38 を繰り返した。フローおよび混合が起こるのが観察され、室温に冷却した後強くかつフレキシブルなフィルムが得られた。酸が液体で液体 (溶媒) 相として機能する状況では、広範囲の他のポリマー類を追加的に加えて所望の導電性特性を得られ得ることを、本実施例は示している。

(以下余白)

示している。

## 実施例 42

ポリエチレンの代わりにポリ (ビニルクロライド) (PVC) パウダーを用いた以外は、実施例 38 および 39 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 185℃ で圧縮した。別の実験においては、添加 DBSA の代わりに可塑剤のメサモール (Monsanto) (Bayer) を使用した。結果として得られた強くフレキシブルなフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 7 に示す。

PANI ポリブレンドの溶解処理のための可塑性液体として、DBSA と共に中性可塑剤を用い、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、実施例 42 は示している。

## 実施例 43

DBSA の代わりに PhH 繰り返し単位あたり 0.33 モルの DOHP を用いた以外は、実施例 42 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 185℃ で圧縮した。結果として得られた強くフレキシブルなフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 8 に示す。

PANI を導電性にし、可塑性化し、PVC と混合するための官能化されたプロトン酸としてホスファート類を用い、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、実施例 42 は示している。

ある実施態様では、透明または有色の電極を得るために、これらの物質の透明性、および／または、有色性を利用する。さらに、ある実施態様では、フレキシブルな発光ダイオードに透明または有色の電極が用いられる。以下の実施例は、これらの実施態様に関する。

#### 実施例 4 4

17 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中での 0.1 % v 溶液 (0.012 M) として、室温で測定したときの固有粘度 1.2 dL/g を有することにより、分子量などが特徴付けられた、エマルジン塩基 1.092 g と、CSA 1.394 g、(±)-10-カンネルスルホン酸 (Aldrich) とを、ぬの乳鉢および乳棒を用いて不活性大気中（すなわち、窒素ガスで満たしたグローブバッグ中）で混合した。CSA のアニリンの繰り返し単位あたりのモル比は 0.5 であった。結果として得られた混合物からある量 (1.216 g) を、 $\alpha$ -クレゾール 51.0 g の中に入れ、48 時間超音波浴で処理し、続いて遠心分離した。ほとんどのポリアニリン-CSA 複合体が溶解し、粘性の暗緑色の液体が得られた。少量の不溶固体をデカントによって除去した。溶液の一部を取り分け、重量を計り、そしてガラススライド上にキャストした。溶液をエバポレートした後、フレキシブルな単独フィルムが得られた。フィルムの重量を計り、前記溶液中の導電性ポリアニリン複合体の含有率を計算した。その濃度は 1.14 % (v/v) と求められた。

表 12  
ポリアニリン-CSA 7.0 μm 厚電極

CSA/PANI 比		導電率 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
溶液中の重量	フィルム中	
0.5	0.49	230
0.6	0.53	163
0.8	0.51	168
0.9	0.53	138
1.0	0.54	158
1.5	0.56	143
2.0	0.58	154

#### 実施例 4 5

実施例 4 4 の溶液をガラスまたはサファイア基板上にスピニングキャスト (10000 rpm, 2 分) し、均一で透明な PANI / CSA 薄フィルムを得た。ガラス基板上のスピニングキャスト PANI / CSA 薄フィルム (約 0.55 μm) の表面比抵抗率は、4 プローブ法により、166  $\Omega/\square$  (□) と測定された。サファイア基板上のスピニングキャスト PANI / CSA 薄フィルム (約 1.4 μm) の表面比抵抗率は、4 プローブ法により、66  $\Omega/\square$  (□) と測定された。ガラス基板上の 3 種の PANI / CSA フィルム (約 0.2 μm 厚、0.5 μm 厚、1.4 μm 厚) の透過スペクトルを、

#### 実施例 4 6

CSA/PANI 比を以下の値 (0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0) で変化させた以外は、実施例 4 4 を繰り返した。ポリアニリン-CSA 溶液を作るために、0.132, 0.152, 0.166, 0.180, 0.194, 0.266, 0.334 g のそれぞれの混合物を、 $\alpha$ -クレゾール 10 g に加え、各溶液中のエマルジン含有率を  $\alpha$ -クレゾール 10 g 中で 0.0008 M に保った。CSA/PANI モル比が 0.7 あるいはそれ以上の複合体は、 $\alpha$ -クレゾールに完全に可溶であり、従って、そのような溶液に対しては遠心分離は必要ではなかった。ガラススライド上にキャストし、溶液をエバポレートした後、単独ポリアニリンフィルムが、これらすべての溶液から得られた。結果として得られたフィルムを、アセトンで数回洗浄した。この過程の間、補償の手段の結果と同様に、ほとんどの余剰 CSA はフィルムから除去された。補償は以下のようにして行われた：それぞれの場合について、重量が計られた少量の単独 PANI / CSA フィルムの断片を、3 % w/v の  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液で 2 時間処理した。結果として得られた中性の PANI (エマルジン塩基) フィルムを、水およびアセトンで洗浄した。空気中で乾燥させた後、再度フィルムの重量を計った。補償の前および後の重量の異なりから、フィルム中の CSA の含有率を、表 12 に要約したように計算した。導電性 PANI / CSA フィルムの導電率を、大気中で通常の 4 プローブ法により測定し、これもまた表 12 に記載する。

図 9 に示す。1.4 μm 厚のフィルムでは、可視領域の透過率は 70 - 80 % であり、0.55 μm 厚のフィルムでは 75 - 85 %、および 0.2 μm 厚のフィルムでは 80 % - 90 % であった。導電性の透明なポリアニリン複合体フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例 4 7

実施例 4 4 のように調製された溶液 1 グラム (1g) と、ポリ (メタメタクリレート)、PMMA の 10 % (v/v) 溶液 1 グラム (1g) とを、 $\alpha$ -クレゾール中で混合した。結果として得られた均一な溶液を、ガラス基板上にスピニングキャスト (10000 rpm, 2 分) した。続いて、その基板を大気中で 80 °C のホットプレート上に置き、預存している  $\alpha$ -クレゾールをフィルムから除去した。フィルム中の PANI / CSA 複合体の含有率は、1.62 % v/v (全ポリマーに対する PANI / CSA) であった。上記組成物の透明な単独ブレンドフィルムを、ガラススライド上に対応する溶液をキャストすることにより、20 - 30 μm の範囲の厚さに調製した。ポリアニリン-CSA 複合体の含有率を、75 %, 85 %, 54.8 %, 43.7 %, 28.0 %, 20.6 %, 8.8 %, 3.7 %, 1.9 %, 0.96 %, 0.48 %, および 0.24 % と変化させた以外は、同様の実験を繰り返した。基板上の薄フィルムの表面比抵抗および単独フィルムの全導電率を、標準的な 4 プローブ法を用いて測定し、その導電率の結果を図 10 に要約する。

PANI - CSA 比がそれぞれ 10.2 %, 5.8 %, および 3.7 % の厚

いスピニングキャストフィルムは、図11に示している。表面比抵抗は、それぞれ $8.1 \times 10^3$ 、 $6.5 \times 10^4$ 、および $1.6 \times 10^5$   $\Omega$ -cm/平方(□)であった。すべてのスピニングキャストフィルムは、スペクトルの可視領域にわたって90%以上の透過率を示す。予測したように、フィルムの厚みの増加に伴い、表面比抵抗の減少を生じる。図12は、ポリアニリン-CSA含有率20.1%で種々の厚さのスピニングキャスト(ガラス基板上への)フィルムの透過スペクトルを比較している。これらのフィルムで最も厚い(約 $2.1 \mu\text{m}$ )、PMMAフィルムのポリアニリン-CSA複合体は、可視領域で優れた透過率および低表面比抵抗( $110 \Omega$ -cm/平方(□))を示した。多数の単独キャストフィルム(45-85  $\mu\text{m}$ の厚さ)のデータを、図13に要約する。PMMA中に種々の濃度でポリアニリン複合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例48

CSA/アニリン比を0.7に固定し、ポリアニリン-CSA複合体の含有率を以下のように(それぞれ49.6%, 27.8%, 13.6%, 7.2%, 3.12%, 1.6%, および0.96%)変化させた以外は、実施例47を繰り返した。単独フィルムの全体の導電率のデータを、図10にプロットする。スピニングキャストフィルムは、優れた光透過率を示した。その典型的な2つのスペクトルを、図14に示す。PMMA中に種々の濃度でポリアニリ

図15に示す。全てのこれらのフィルムは、可視領域において、優れた透明性を示した。

#### 実施例50

ポリビニルアセテート(PVAc)をホストポリマーとして用いて、実施例48を繰り返した。g-クレゾール中のPVAcの初期濃度は5% (v/v)であった。全体の導電率のデータを、図16に示す。スピニングキャストフィルムは優れた可視光透過性を示した。そのスペクトルを図17に示す。PVAc中に種々の濃度でポリアニリン複合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例51

ポリカーボネート(PC)をホストポリマーとして用いて、実施例48を繰り返した。g-クレゾール中のPCの初期濃度は4.74% (v/v)であった。ブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA複合体の含有率は、それぞれ52.0%, 44.9%, 22.6%, 14.0%, 7.2%, 3.6%, および2.0%であった。結果として得られた透明の単独ブレンドフィルムの導電率を、図18に示す。PCでのPANI-CSAの導電性ポリブレンドフィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例52

ン複合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例49

室温でみだしたグローブバッグの中でめろ乳油および乳糖を用いて、エマルジン塩基(2.18 g, 0.014 MのPhH)と、p-デシル-ベンゼンスルホン酸(東京化成) 3.19 g (0.12 M)とを完全に混合した。DBSAのPhHの繰り返し単位あたりのモル比は、0.5であった。クロロホルム中のポリアニリン/DBSAの溶液を、の結果として得られたポリアニリン/DBSA複合体0.2gと追加DBSA 0.2gとクロロホルム20gとを混合して調製した。混合物を超音波浴で24時間処理し、続いて遠心分離した。不溶固体を、デカントにより除去した。溶液中のポリアニリン/DBSA複合体の濃度は、秤もって重量を計った溶液から溶液を除く前後の重量変化により、1.16% (w/v)であると求めた。結果として得られた溶液0.5gと、クロロホルム中のポリ(メチルメタクリレート)、PMMAの10% (v/v)溶液0.5gとを混合した。結果として得られた均一な溶液をガラススライド上にキャストして、透明な単独フィルムを得た。フィルム中のPANI/DBSA複合体の含有率は10.4% (w/v) (全PANIに対するPANI/DBSA)であった。ポリアニリン-DBSA複合体の含有率を、3.6%, 2.8%, 1.2%, 0.6%, 0.3%, 0.1%に変化させた以外は、両機の実験を繰り返した。4プローブ法により測定された導電率のデータを、

ポリ(アクリロニトリル)(PAN)をホストポリマーとして用いて、実施例47を繰り返した。室温で攪拌し、PANおよびポリアニリン-CSA複合体をジメチルスルホキシド(DMSO)中に溶解し、濃度がそれぞれ2%, 3.7%の溶液を得た。結果として得られたブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA複合体の含有率は、それぞれ31.9%, 15.6%, 8.8%, および4.7%であった。結果として得られた単独ブレンドフィルムの導電率を、図19に示す。このフィルムは、PMMAについて図12で示した同様の可視領域での優れた透過性を示す。PANでのPANI-CSAの導電性ポリブレンドフィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例53

スチロラックス(Styrolux)(ポリスチレン-ブタジエンのブロックポリマー;BASF)、アロマチックポリエーテルスルホン、テトラメチルビス-フェノールAポリカーボネート、ジテル(Zytel) 330(アモルファスナイロン;DuPont)、トロアミド(Trogald)(アモルファスナイロン;Bulls)、ポリビニルピロリドン(Polyacience)、ポリスチレン(Polysciences)、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)(BASF)をホストポリマーとして用いて、実施例47を繰り返した。結果として得られたブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA複合体の含有率は、8.8%, 4.6%, および0.96%であった。これらすべてのポリマーについて、光学的に透明なフィルムが得られた。

単独フィルム全体の導電率を、表13に記載する。スピニングキャストフィルムは、図20で示した同様の透過スペクトルを示す。広範囲のカストポリマー中に種々の濃度でポリアニリン複合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

表 13  
ポリ(メタニル)とポリ(ピリジン)のCSA誘導体ブレンドフィルム導電率

ポリマー	導電率 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
スチレン/PA (styrolux)	6.4
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	2.2
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	2.8
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.02
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.07
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	2.0
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.42
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.43
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	4.9
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.63
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.01
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	4.6
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.73
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.003
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	1.4
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	1.0
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.02
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	6.0
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	2.0
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.12
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	6.4
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	2.4
ポリ(メタニル) / ポリ(ピリジン) / CSA	0.14

#### 実施例 6 4

本発明の物質を用いて、フレキシブルなLEDを形成した。透明でフレキシブルな、ホールインジェクティング電極として使用するために、基板として単独ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルム上に、導電性エマルジョン増量剤の形態の溶液から、ポリアニリンフィルムをスピニングキャストした。基板として使用する前に、PET単独フィルム基板を、アセトン

図を、図21に示す。

約475nmから紫外へ広がる透過性ウィンドウを有しているため、PANI電極は青緑色をしている。PANI電極の吸光スペクトル(図22)は、440nmの強い吸光ピーク、および、紫外へ広がる吸光バンドが、エマルジョン増量剤のポリアニリンの特徴的特色を示している。半導電性MEB-PPYアクティブ層からの電気発光は、PANI電極の2つの基本の吸光の間の透過性ウィンドウで右方向に向く。

「可塑性」LEDはフレキシブルで、従来の伝導体に生じようような壊れを生じることなく、巻くおよび曲げ(鋭い180°の曲げによりそれ自体の上にたたむことさえし)得る。この4層構造物の強固な性質は、PANI / MEB-PPY 異質構造物界面コンタクトとPANI / PET コンタクト(さらには、Ca / MEB-PPY コンタクト)との優れた機械的接合を、明確に証している。

デバイスの電流-電圧(I-V)特性(図23)は、整流作用を示している。LEDデバイスが光を放射し始める電圧範囲である1.8Vより上で、ホールインジェクティングコンタクトとして導電性PANI透明フィルムを用いたデバイスを流れる電流は、ホールインジェクティングコンタクトとしてITOを用いて作られたデバイスと、ほとんど同じである。

本実施例のデバイスの量子効率(入ってくる電子あたりの出ていく光子)は、約1%である。このデバイスにより発せられる光は、低いバイアス電圧(3-4ボルト)(図24)におい

／イソプロパノール混合体中で煮沸することにより洗浄し、洗いて、80℃で1時間乾燥させた。

ポリアニリン溶液を、実施例44の方法を用いて調製し、PET基板フィルム上にスピニングキャストした。

スピニングキャストした後、PANI/PET構造物を60℃で12時間乾燥させた。そして、キシレン中のMEB-PPYが0.5% (wt/wt)の溶液からスピニングキャストすることにより、ポリ(メタキシヘキシルオキシフェニレンビニレン)(MEB-PPY)の層で、PANI表面上を被覆した。

MEB-PPY溶液からのPANIの溶解の兆候は観察されなかった。PANI-CSA 複合体およびMEB-PPYの各成分は、それぞれ溶解可能だが、それぞれは他を溶解する溶媒には不溶であるように、2成分系を設定した。

整流および電子注入トップコンタクトとして機能するための電気的陽性な金属としてカルシウムを使用した。10<sup>-6</sup>トルより低い圧力での真空蒸着により、カルシウムを被覆した。

MEB-PPY層の被覆、および、LED装置のすべての物理的測定は、制御された大気ドライボックス中の窒素雰囲気下で行った。PANIへのコンタクトは、薄く真空蒸着した金フィルムでなされた。初期の研究では、金コンタクトは、PANI電極が電流を制限しないことを確かめるために用いられた。しかしその後の実験では、銀ペーストまたは単なるワニ口クリップを使って透明なPANI電極とコンタクトすることが可能であることを示した。フレキシブルな「可塑性」LEDの構造物の

でさえ、通常の部屋の照明のもとで容易に見られ得る。

#### 実施例 6 5

実施例64で用いた、PANI-CSA 複合体の透明な導電性フィルムを、多様な厚さにスピニングキャストした。厚さおよびそれに従うPANI/PET電極の表面比抵抗は、スピニング速度、および/または、PANI溶液の濃度を変化させることによって制御し得る。これは、3種類の厚さ、および、それに従う3種類の表面比抵抗値のPANIフィルムの475-675nmの間の可視光の透過率を示す、図9に見られ得るように、PANIフィルムの透過率にも影響を与える。

PANIで被覆されたPET電極は、機械的にフレキシブルおよび強固であり、表面導電性の損失なしに鋭い前後の曲げの繰り返しに耐え得る。これは、ITOで被覆されたPET電極が弱く、簡単に裂けて導電性を損失するのと対照的である。

導電性PANIフィルムは、p型半導電性ポリマーと優れたオームコンタクトを作成する。

#### 実施例 6 6

以下の手順を用いて、ガラスファイバー(直径50ミクロン)上に発光ダイオードを作成した。

工程1: ガラスファイバーを洗浄した後、このファイバーを、n-クレゾール中のポリアニリン / CSA 溶液(実施例44)の中に、約1cmの深さまで浸した。溶液からファイバーを取り

出した後には、ホール-インジェクティングコンタクトとして使用するに適當なPANI / CSA フィルムが、ファイバーの表面上に形成された。40℃で1時間、このPANIフィルムを乾燥した。

工程2: PANIフィルムの被着したガラスファイバーの所定の部分を、実施例54に従って調製されたMEH-PPVの溶液中にさらに浸した。MEH-PPV層を形成するためにPANI被覆されたファイバーを浸す前に、PANI ホール-インジェクティング電極との電気的コンタクトを容易にするために、若干長のPANIフィルムを露出して熱すように注意した。

工程3: 整流および電子注入トップコンタクトとして機能するための電気的陽性金属としてカルシウムを用いた。カルシウムを、 $10^{-5}$  トルより低い圧力で真空蒸着によりファイバー上に被覆した。

結果として得られたファイバーの端のフレキシブルなLEDは、壊れを生じることなく曲げ得る。デバイスの電流-電圧(1-V)特性は、整流作用を示している。本実施例のデバイスの量子効率(入ってくる電子あたりの出ていく光子)は、約1%である。デバイスにより発せられる光は、低バイアス電圧(3-4ボルト)においてでさえ、通常の部屋の照明のもとで容易に見られ得る。

ガラスファイバー上に直接作成されたフレキシブルなLEDの特別な特色は、ファイバーの端で明るい発光が存在するように内部反射によりLEDからの光が低下することである。

蒸着中の溶液(1重量%ポリキノリン)からスピンキャストした。ポリキノリンへの電気的コンタクトは、ポリキノリン層上に蒸着した金フィルムでなされた。

MEH-PPVは、p型ポリマーとして特徴づけられてきたので、結果として得られた構造物はpnヘテロ接合を形成する。純ポリマーのpnヘテロ接合は、整流ダイオード(5ボルトバイアスで整流比が $10^3$ 、5ボルトのターンオーバー電圧、200オームの前方方向の抵抗(線状線式))として電気的に特徴づけられた。

40ボルトを超える電圧の前方方向のバイアスのもとで、発光が見られた。

フレキシブルなLEDを提供する本発明の一般的な局面の特定の実施態様を、実施例54-60は示している。これらのフレキシブルなLEDは、構造物(それらのすべてはフレキシブルである—すなわち、破砕することなく、少なくとも15°は屈曲し得る)中に以下の層を含んでいる。典型的には(随意ではあるが)、LEDは、固体のフレキシブルで透明なポリマー支持体を含んでいる。ポリマー支持体は、ポリ(エステル)、ポリ(オレフィン)、ポリ(アミド)、ポリ(アクリレート)、メタクリレート、ポリ(カーボネート)などのような、あらゆるフレキシブルなポリマーから広く選択し得る。この支持体の機能は、LEDに構造形を加えることである。この支持体は導電性ではない。図21において、この層は「PET」として示されている。LEDの他の層がそれ自

#### 実施例58

実施例57のファイバーLEDを、90℃に加熱した金属ロッド(直径10mm)と交差するように置いた。ファイバーが熱せられると、次いでロッド上で屈曲させた。屈曲したLEDを室温に冷し、その曲がった形状およびその発光特性を保持した。

熱可塑性基板(ロッド、ファイバー、フィルム、シートなど)で支持されたLEDが、ポリマー産業で使用される通常の熱処理手段により後成形し得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例59

実施例54のフレキシブルなLEDに、粘着性の接着剤を用いた。その発光特性を保持したままの構造物は、屈曲した表面に付着した。

フレキシブルに屈曲した表面への接着が困難なラベルや標識などにおける多様な応用に、このフレキシブルなLEDが使用できることを、この実施例は示している。

#### 実施例60

電子注入カルシウムコンタクトの代わりに、n型として特徴づけられてきた半導電性ポリマーであるポリキノリンを用いて、実施例54を繰り返した。ポリキノリンフィルムを、

体強固な場合は、この支持層は除き得る。存在する場合には、この層は、いかなる厚さでもあり得る。その次の層は、導電性ホール-インジェクティング電極である。この層は、明細書に記載したようにPANI物質を含む。これはPANI単独または他のポリマーとの混合物質でもあり得る。この層は、低抵抗(例えば、平方(□)あたり300オーム未満、そして好ましくは平方(□)あたり100オーム)であり得る。これらの抵抗は、通常約50nmから数(10までの)ミクロンの厚さで達成され得る。所望する低抵抗を達成するために、より厚いまたはより薄い層を用い得る。この層は、上記明細書に記載したようにキャストまたは他の方法で形成し得る。

PANI層に電気的コンタクトを作成する。金以外に電気的コンタクトが機能するあらゆる方法を使用し得る。

LED構造物の第3の層は、共役されたポリマーから作られた電気発光層である。ここで使用する共役されたポリマーには、当業者に公知の可能な共役されたポリマーを含む。これらには、例えば、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)または「MEH-PPV」、PSAT類、ポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)「PDMPV」およびポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)または「PPV」およびそれらのアルコキ誘導体、並びにポリアニリンなどのポリ(3-アルキルチオフェン)(ここで、上記アルキルは炭素数5から14炭素である)、を含む。

共役されたポリマーは、溶液から直接覆層またはキャストされ得る。使用した溶媒は、ポリマーは溶解するが、続く覆層物には影響しないものである。また溶媒は、すでに形成されたPAH層を溶解しないように選ばなければならない。

共役されたポリマー溶液のために、典型的には有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒には、メチレンクロライド、クロロホルム、およびカーボントetraクロライドなどのハロ炭化水素類、キシレン、ベンゼン、トルエンなどのアロマチック炭化水素類、デカリンなどのその他の炭化水素類などを含まれる。混合溶媒も同様地使用し得る。水、アセトン、酸のような極性溶媒なども好適であり得る。これらは、単に代表する例であって、溶媒は前記の基準に合う物質から広く選択し得る。

PAH層上に共役されたポリマーを覆層するとき、溶液は比較的薄く、例えば、濃度0.1から20% v、特に0.2から5% vであり得る。50-400および100-200nmの厚さのフィルムを使用する。

ある実施形態では、共役されたポリマーは、キャリアポリマーと混合して存在する。

キャリアポリマーの選択のための基準は以下の通りである。その物質は、低濃度で機械的にコヒーレントな電気発光フィルムの形成を行え、そして最終フィルムの形成のための共役されたポリマーを分散または溶解し得る溶媒中で安定を保持しなければならない。例えば、非常に高い粘性あるいは著し

い不均一性の形成などの過程上の困難を軽減するためには、キャリアポリマーが低濃度であることが好ましい。しかし、キャリアの濃度は、コヒーレントな構造物を形成するのに充分な程度に高くなければならない。好ましいキャリアポリマーは、ポリエチレン、イオンタクチックポリプロピレン、ポリエチレンオキサライド、ポリスチレンなどのフレキシブルな線状ポリマーである。当業者により容易に決められ得る適切な状態のもとで、これらの巨大分子物質は、水、酸、並びに様々な極性および非極性有機溶媒を含む多様な媒体から、コヒーレントな構造物を形成し得る。

キャリアポリマーの選択は、使用する1種または多種の溶媒と同様、主に共役されたポリマーの融和性に基づいて行われる。

キャリアポリマーの初期濃度は、通常、体積あたり0.1%以上、より好ましくは体積あたり約0.15%以上から選ばれる。一方、体積あたり10%を超えるキャリアポリマー濃度を避けることは好ましくない。なぜなら、これは最終的な共役されたポリマー複合生成品を得る効果を有するからである。さらに好ましい溶液中のキャリアポリマーの濃度は、体積あたり10%未満である。

共役されたポリマーおよびキャリアポリマーを覆層するための溶媒系もまた同様であり、前の層またはその後の構造物の形成過程に影響し得ない。

#### 電子注入コンタクト

共役されたポリマーフィルムのPAH層の反対側に位置するLED構造物の最終層は、電子注入コンタクトである。これは、低仕事関数(low work function)金属または合金から作成する(低仕事関数金属は4.3以下の仕事関数を有する)。典型的な物質には、インジウム、カルシウム、バリウム、およびマグネシウムが含まれ、カルシウムが特に好適な物質である。これらの電極は、当業者に公知の方法(例えば、エバポレート、スパッタリング、または電子ビームエバポレーション)を使用して供給され、ダイオード構造物中で整流コンタクトとして機能する。

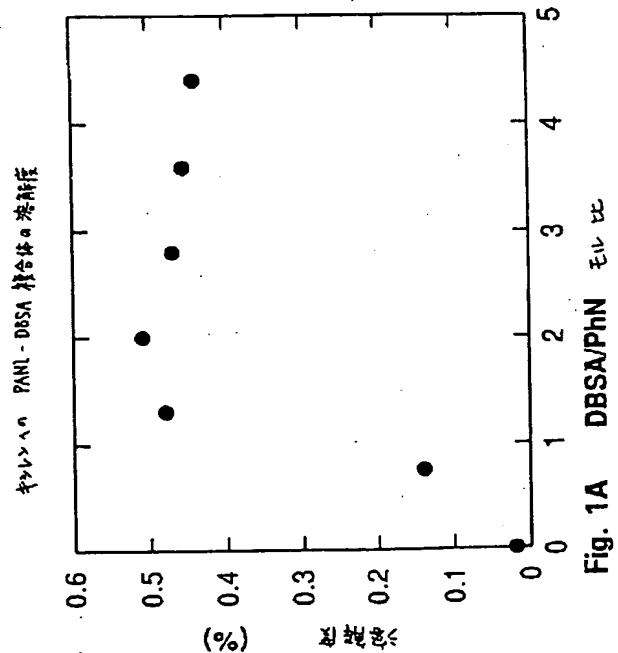


Fig. 1A DBSA/PhN モル比

Fig. 1B DBSA/PhN 重量比

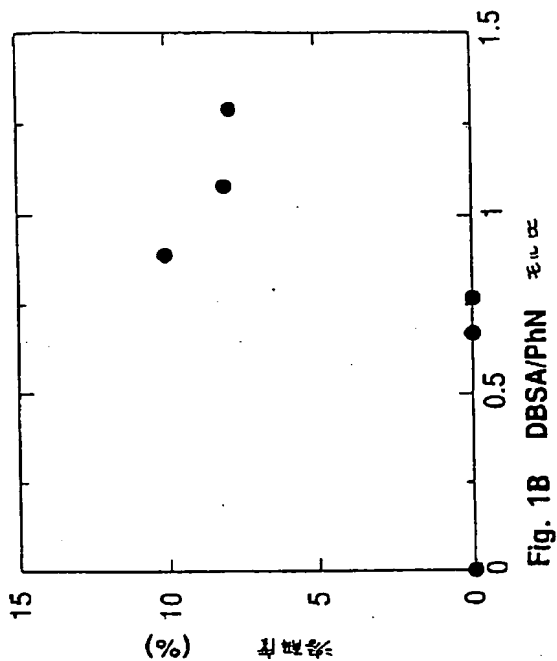


Fig. 1B DBSA/PhN 重量比

Fig. 2A PANI-DBSA 重量比

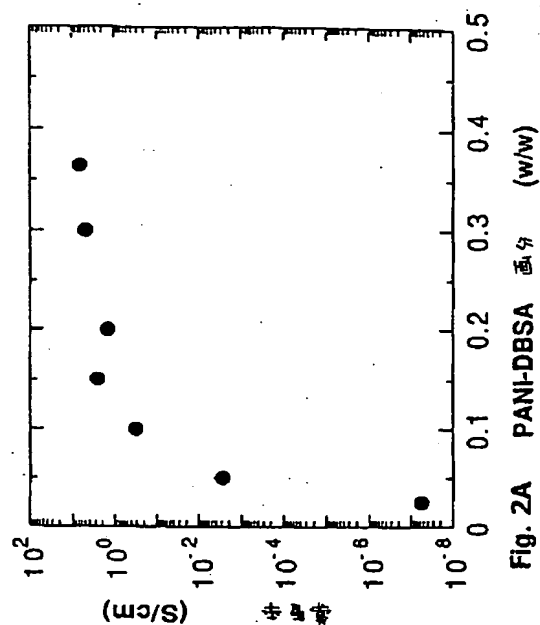


Fig. 2A PANI-DBSA 重量比

Fig. 2B PANI-CSA/TiO2 重量比

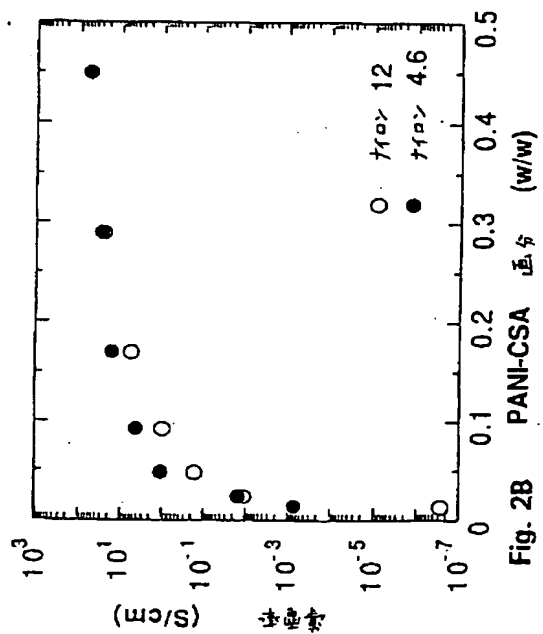


Fig. 2B PANI-CSA/TiO<sub>2</sub> 重量比

Fig. 3 PANI-DBSA/PE 重量比

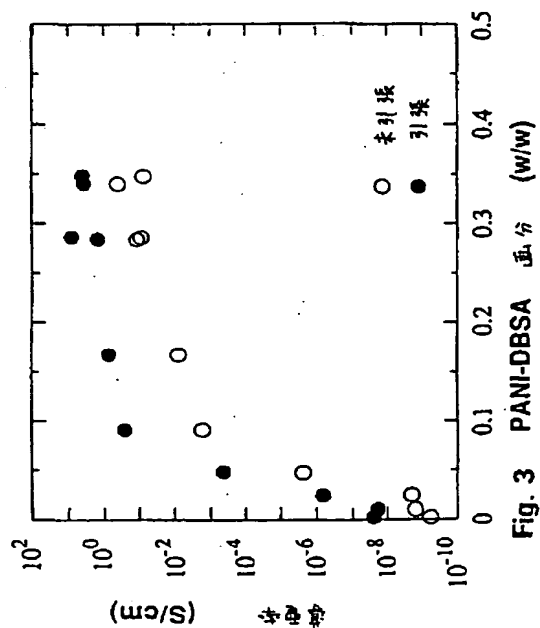
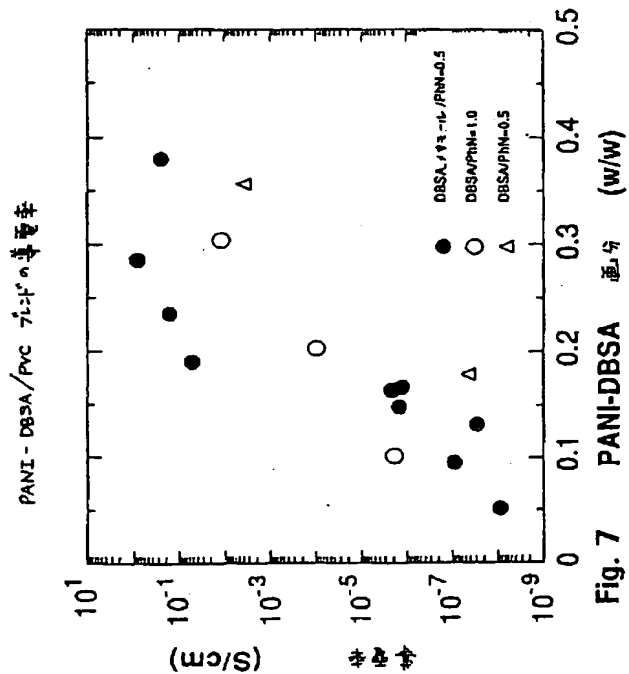
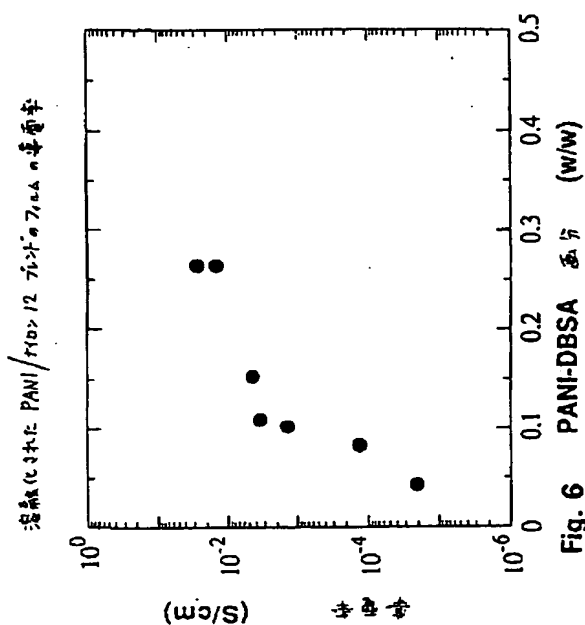
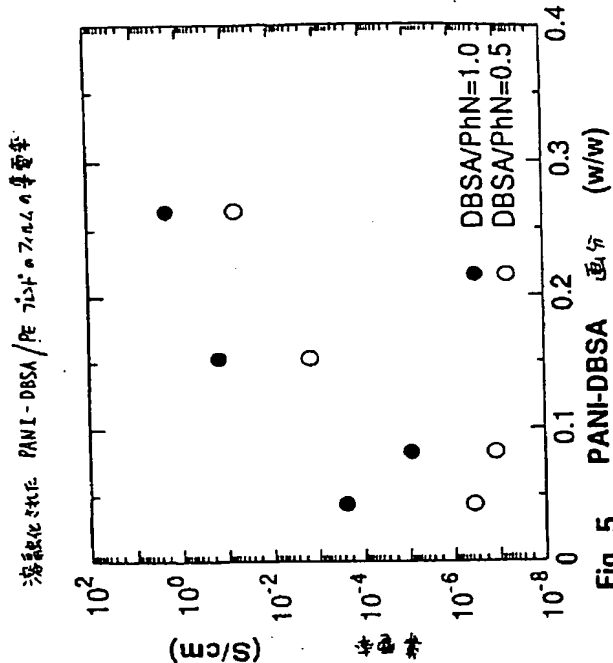
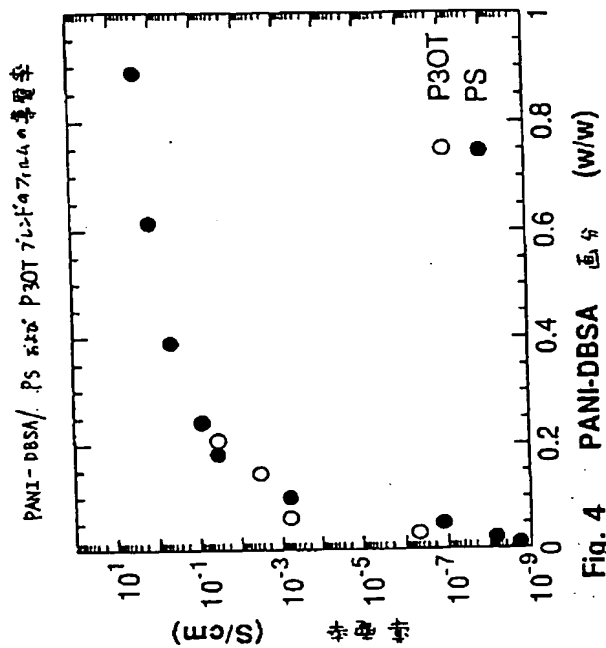


Fig. 3 PANI-DBSA/PE 重量比





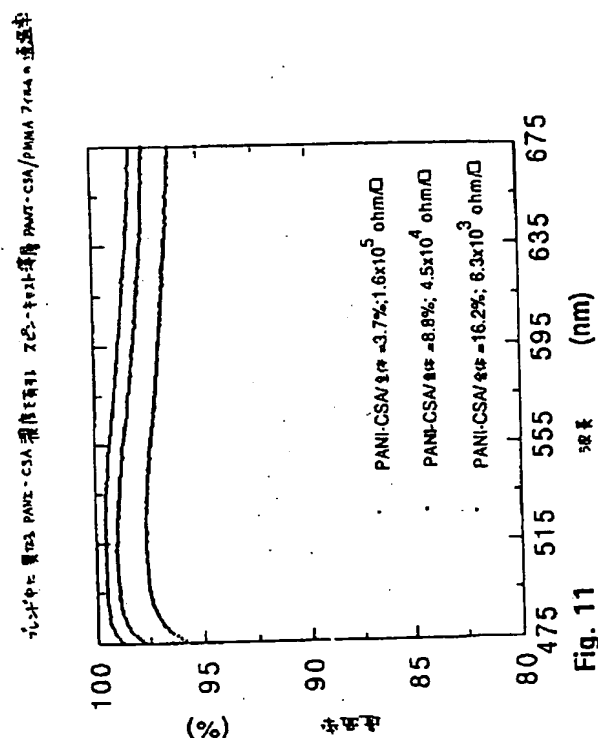
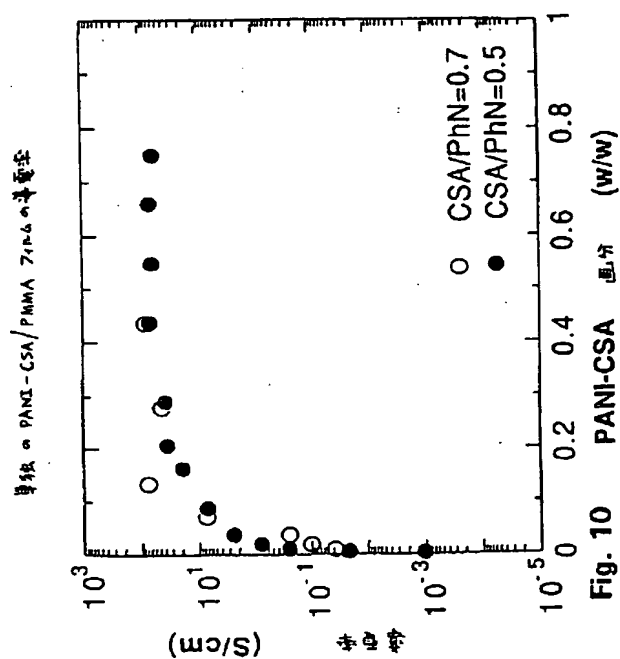
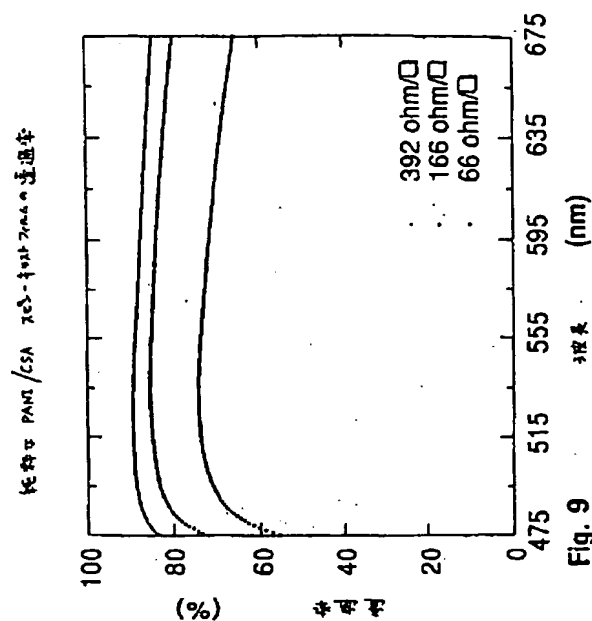
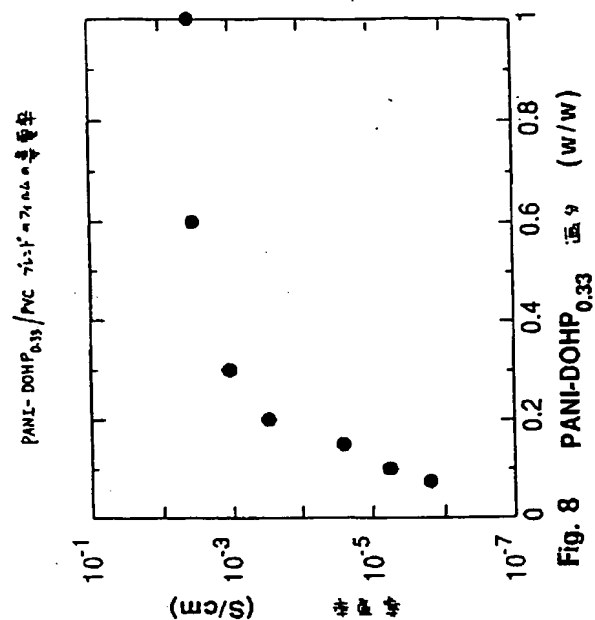


Fig. 12 PANI-CSA/PMAA 7nm (20.6% PANI-CSA) の透過率

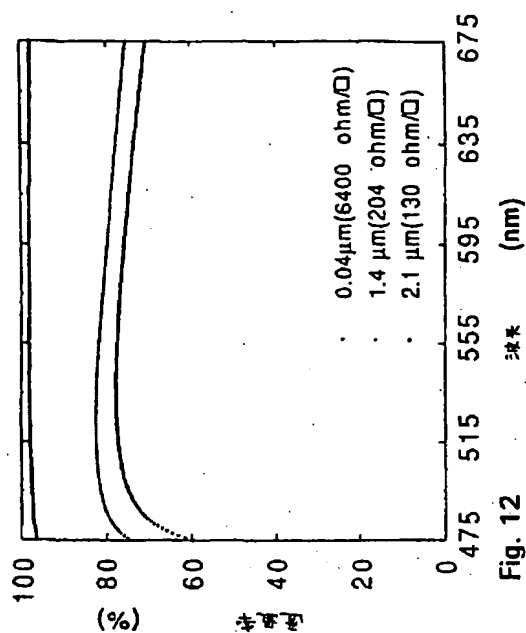


Fig. 12

Fig. 13 PANI-CSA/PMAA 7nm の透過率

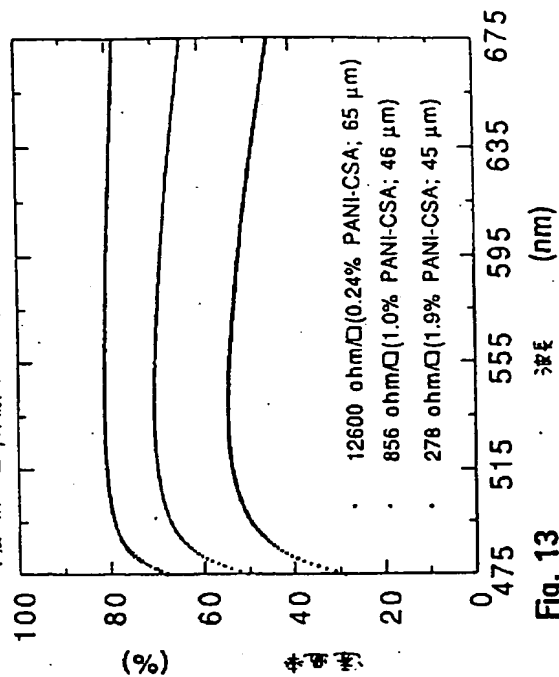


Fig. 13

Fig. 14 PANI-CSA/PMAA 7nm (CSA/PAN=0.7) の透過率

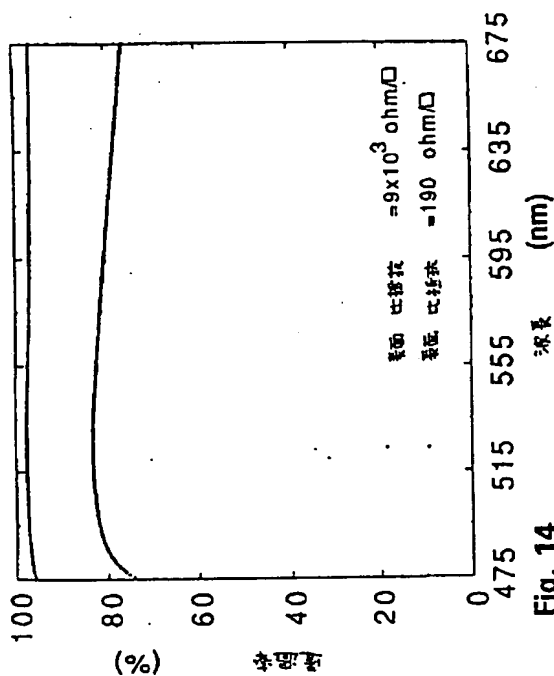


Fig. 14

Fig. 15 PANI-DBSA/PMAA 7nm の導電率

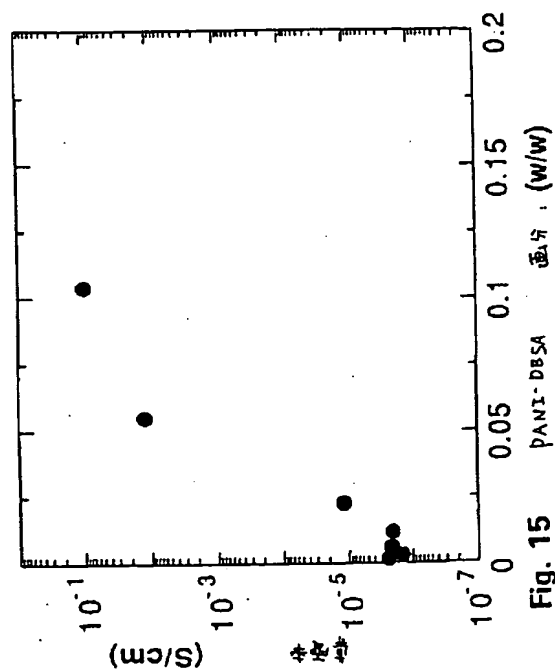
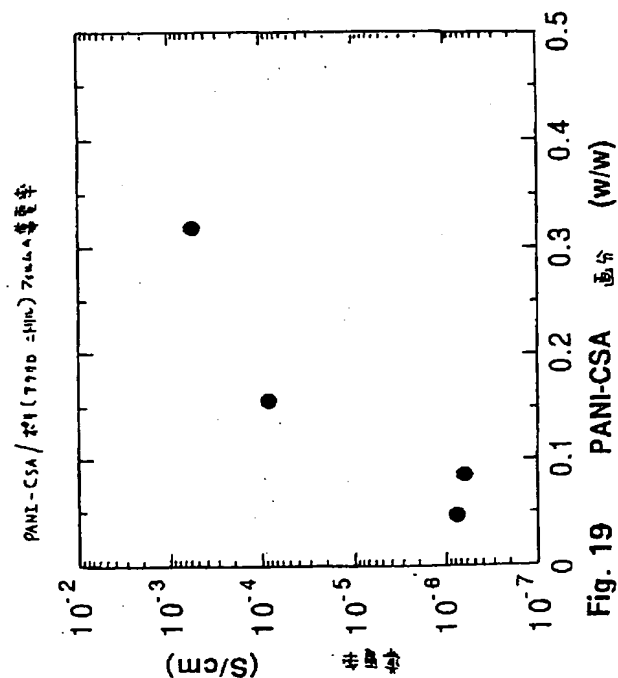
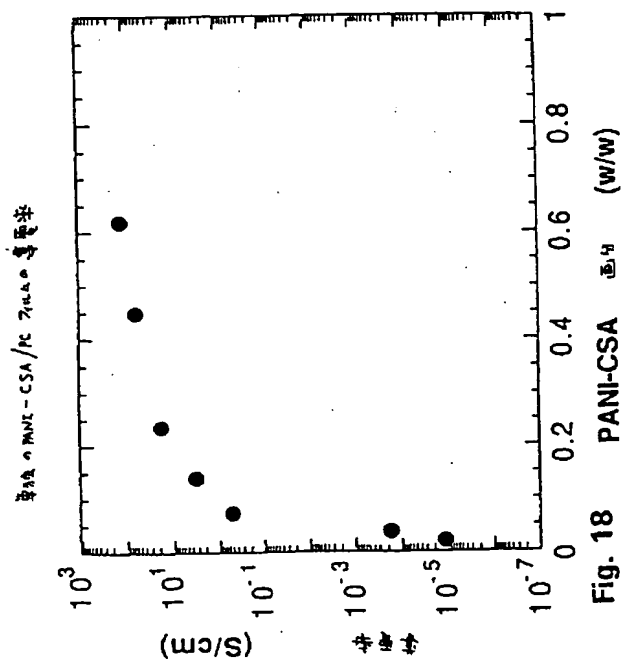
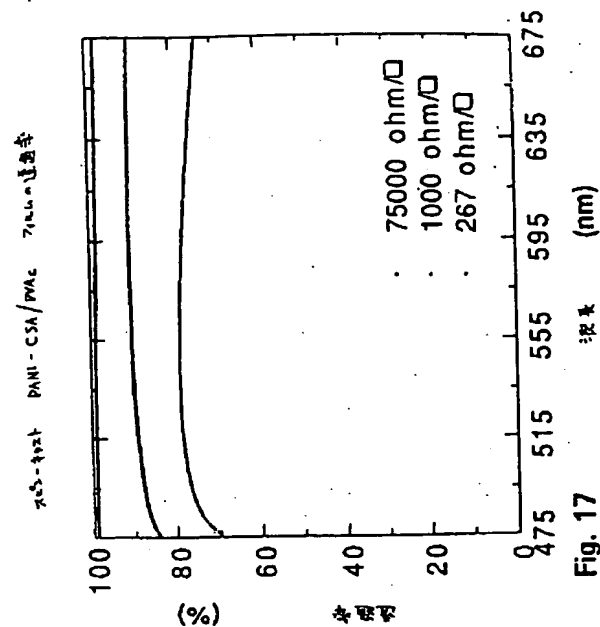
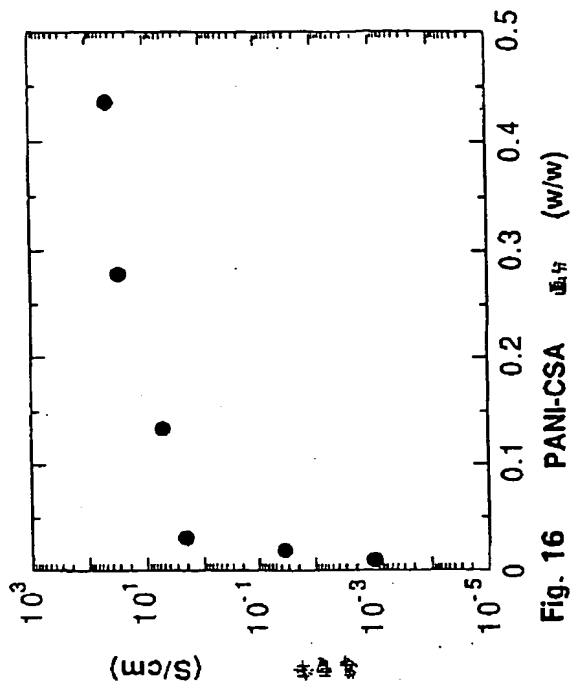


Fig. 15



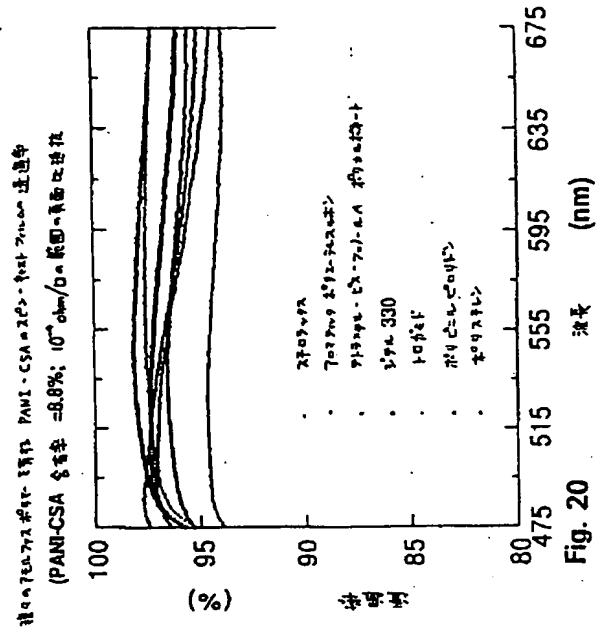


Fig. 20

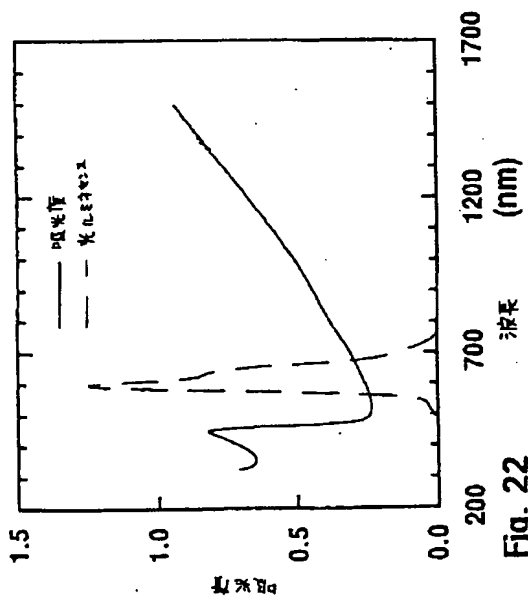


Fig. 22

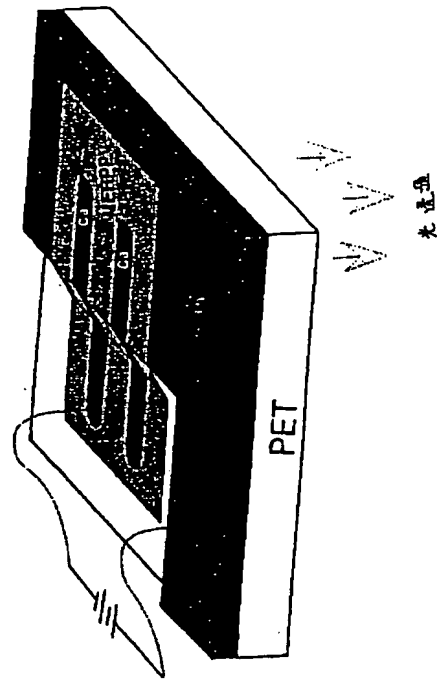


Fig. 21

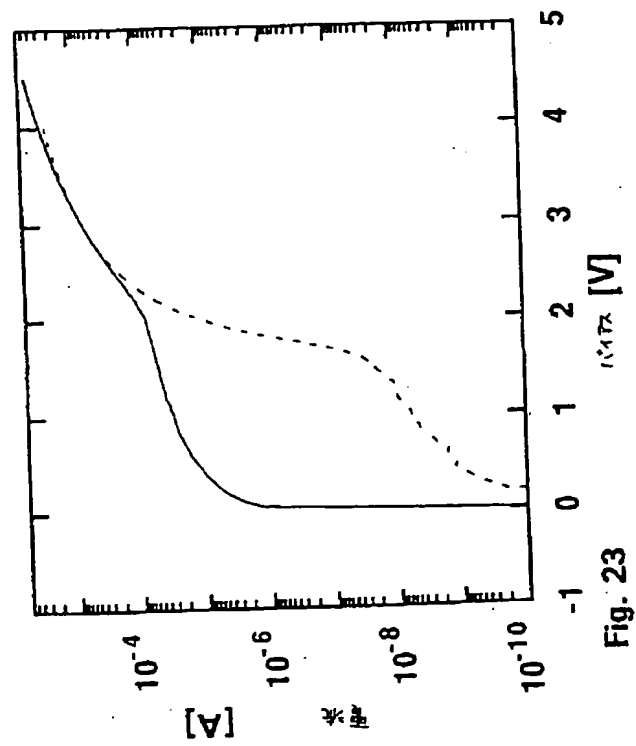


Fig. 23

平成5年12月13日

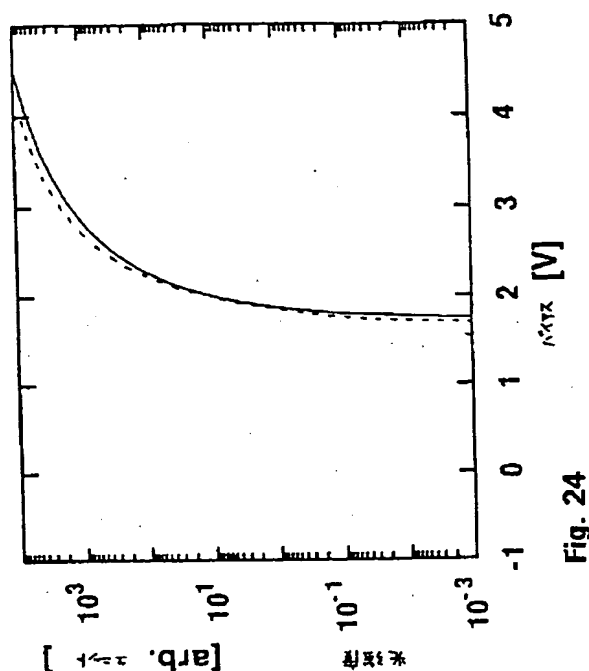


Fig. 24

## 請求の範囲

1. 効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸と混合される、フィルムを形成し得る程度の分子量のポリアニリンを含有する導電性高分子組成物であって、該プロトン酸は、非極性または弱極性有機溶媒、液化ポリマーまたはオリゴマーまたはそれらの混合物に溶解し、 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より高い導電率を有するポリアニリンと複合体を形成するように、官能化された対イオンを含有する、組成物。
2. 有機溶媒、バルクポリマー、およびそれらの混合物より選択される有機基材をさらに含有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物であって、該基材がそれ自身 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より低いバルク導電率および22以下の誘電率を有する、組成物。
3. 前記基材が、非極性または弱極性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
4. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解する溶媒を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
5. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解するバルクポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
6. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解するバルクポリマーおよび溶媒の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前記ポリア

## 特許庁長官殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US92/04161

## 2. 発明の名称

加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

## 3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111

サンタ バーバラ, オーバーパス ロード 8878

名称 ユニアックス コーポレーション

## 4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号  
クリスタルタワー13階氏名 (1828) 弁理士 山本秀策  
電話(大阪) 06-74380910

## 5. 補正書の提出年月日

1993年6月14日

## 6. 添付書類の目録

(1)補正書の写し(翻訳文)



1 通

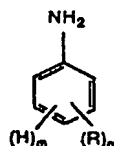
リンおよび前記官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む連続相を含有する1マイクロ構造を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前記ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの重合によって調製されるおよそ10,000以上の重量平均分子量を有するポリアニリンである、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

(以下余白)



ここで:

$n$  は 0 から 4 の整数;

$m$  は 1 から 5 の整数で、ただし  $n$  および  $m$  の合計は 5;

$R$  は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリアルキル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリアルアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または 1 つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の 2 つの  $R$  置換基が一緒になって、アルキレンまたは 3、4、5、6 または 7 員環の芳香族または脂環式炭素環を完成するアルケニレン基であり、該環は 1 つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

11. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、

5:

$R_1$  は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、5 からおよそ 20 までの炭素原子を有するもの; または、アルキルアリール、アリアルアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0 からおよそ 20 までの炭素原子を有するもの; または、1 つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、シアゾ、またはエポキシ部分で置換された 3 からおよそ 20 までの炭素原子を有するアルキル; または、置換された、または置換されていない 3、4、5、6 または 7 員環の芳香族または脂環式炭素環であって、該環は、1 つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る、例えばチオフェニル、ピロリル、フラニル、ピリジニルであり; または、多数の  $A$  単位が付加したポリマー骨格。

$R^*$  は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリアルキル、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリアルアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、

前記  $m$  が 5 に等しくおよび  $n$  が 0 である、請求項 10 に記載の導電性高分子組成物。

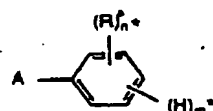
12. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから誘導され、前記  $n$  が 0 以上である、請求項 10 に記載の導電性高分子組成物。

13. 前記プロトン酸が次式 VI-VII である、請求項 3 に記載の導電性高分子組成物:



VI

または



VII

ここで:

$A$  はスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

$n^+$  は 0 から 5 の整数;

$m^+$  は 1 から 4 の整数で、ただし  $n^+$  および  $m^+$  の合計は

シアノ、または 1 つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、シアゾまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の 2 つの  $R$  置換基が一緒になって、3、4、5、6 または 7 員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルケニレン基またはアルケニレン基、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1 つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

14.  $A$  がスルホン酸である、請求項 13 に記載の導電性高分子組成物。

15.  $m^+$  が 4 であり、および  $n^+$  が 1 であり、および対イオンが  $R^*$  を含有し、ここで  $R^*$  は同一かまたは各存在ごとに異なり、3 からおよそ 14 までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシであって、1 つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルである、請求項 14 に記載の導電性高分子組成物。

16. ポリアニリン、および、スルホン酸  $HO_2SO_2-R_1$ 、ここで  $R_1$  は、 $C_6H_{13}-$ 、 $C_6H_{17}-$ 、 $C_8F_{17}-$ 、4- $p$ -デシルベンゼン、(1,3)-10-カンホル、エチルベンゼン、0-アニリン-1-、 $p$ -クロロベンゼン、ヒドロキシベンゼン、トリクロロベンゼン、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ニトロトルエン-2-、ジニルナフタレン、(1-モルホリンエタン、および 2- ([トリス(ヒドロキシメチル)メチル]

アニリン、1-エタン-からなる群から選択される：およびC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および8から95重量パーセントの量で該ポリアニリンと複合体を形成し、およそ $10^{-8}$ S-cmと同じか、それより大きな導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上の非プロトン酸を含有する、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、5から95重量パーセントの量で前記ポリアニリンと複合体を形成するドデシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ $10^{-8}$ S-cmと同じかまたはそれより大きな導電率を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレソルシノール、4-(tert-オクタール)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリアルスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエステルラート  

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$$
 ここで $x=10-16$ 、 $n=1,3$ ； $x=6,8$ 、 $n=1,0$ ； $x=10-12$ 、 $n=3$ ； $x=6-8$ 、 $n=2$ ；ポリ(オキシ-1,2-エタンジール)、アルファ(ノニルフェノキシ)

レノール、4-(tert-オクタール)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリアルスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエステルラート  

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$$
 ここで $x=10-16$ 、 $n=1,3$ ； $x=6,8$ 、 $n=1,0$ ； $x=10-12$ 、 $n=3$ ； $x=6-8$ 、 $n=2$ ；ポリ(オキシ-1,2-エタンジール)、アルファ(ノニルフェノキシ)- $\omega$ -ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエステルラートアンモニウム塩からなる群から選択される、請求項20に記載の導電性高分子組成物。

24. 前記ポリマーが、ポリエチレン類、イソタクチックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(エチルビニルアセテート)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ビニレン共重合体類、ポリ(塩化ビニル)、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリカーボネート類、ポリ(エチレンテレフタレート)、アクリロニトリルのホモ重合体類および共重合体類、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ナイロン12、ナイロン8、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、非晶質ナイロン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール)およびポリ(ビニルピロリドン)からなる群から選択される、請求項5に記載の導電性高分子

- $\omega$ -ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエステルラートアンモニウム塩からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。

19. 前記基剤が、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記基剤が、付加的に液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項19に記載の導電性高分子組成物。

21. 前記溶媒が有機溶媒である、請求項20に記載の導電性高分子組成物。

22. 前記溶媒が約11より小さい誘電率を有し、ここで、該溶媒がおよそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、鉱物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、スチレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択される、請求項21に記載の導電性高分子組成物。

23. 前記可塑剤が4-ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレソル

組成物。

25. 前記組成物が、およそ $10^{-8}$ S-cm<sup>-1</sup>より大きな導電率を有し、485から675nmのスペクトル範囲で90%以上の面積透過率を有する、透明導体に固体化し得る、請求項19に記載の導電性高分子組成物。

26. 前記基剤が、融解状または液状のバルクポリマーを含有する、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

27. 前記基剤が、液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

28. 前記基剤が、溶媒、および、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

29. 前記溶媒が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、鉱物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、スチレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジルアルコール、エポキシ類、およびアクリラート類からなる群から選択される、請求項28に記載の導電性高分子組成物。

30. 官能化したプロトン酸が22と等しいかまたはそれよ



り小さい誘電率を有す液体であり、前記プロトン酸が基材として十分に通している、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

31. ポリアニリン、および、該ポリアニリンと複合体を形成する官能化したプロトン酸を含有し、およそ $10^{-4}\text{S-cm}^{-1}$ と等しいかまたはそれより大きい導電率および485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、請求項1-18に記載の導電性高分子物質。

32. およそ $10^{-4}\text{S-cm}^{-1}$ 以上の導電率および485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

33. 475から675nmのスペクトル範囲で90%以上の透過率を有する、請求項32に記載の導電性ポリマー。

34. 少なくとも $10^3\text{-cm}^{-1}$ の導電率を有し、ポリアニリンおよび(L,D)-10-カンホルスルホン酸を含有する、請求項33に記載の導電性ポリマー。

35. 以下の工程(aおよびb)を含む、導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、12以下の誘電率を有する液状有機溶媒、および必要に応じて $10^{-4}\text{S-cm}^{-1}$ 以下の誘電率を有する基材ポリマーを含有する基材、および、前記溶媒および前記必要に応じて基材ポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する、溶液の形成工程; および

b. 該溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液か

ら前記溶媒の全部または一部を除去する工程。

36. 以下の工程(aおよびb)を包含する、導電性高分子物質の形成方法:

a. ポリアニリン、12以下の誘電率を有する液状有機モノマーの液状基材、および、該基材に溶解する官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 該溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液中でのモノマーの重合工程。

37. 以下の工程(aおよびb)を包含する、溶液からの導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、12以下の誘電率を有する溶媒、および、該溶媒および基材ポリマーおよび一つまたはそれ以上のバルク基材ポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 該溶液から該溶媒の全部または一部を除去し、該導電性高分子物品を生成する工程。

38. 以下の工程(aおよびb)を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、該基材ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーに溶解する官能化したプロトン酸溶質を含有する溶液の形成工程; および

b. 該固体物品を得るための該モノマーの重合工程。

39. 以下の工程(aおよびb)により、基材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法:

a. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された融解状のポリマー-基材中で十分に混合された官能化したプロトン酸溶質を含有する溶融物の形成工程; および

b. 該溶融物の固体化工程。

40. 請求項31-34に記載の透明電極を含む発光ダイオード。

41. ファイバー、ロッド、プロフィル、フィルム、コーティング、膜、コンテナ、包装、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-18、31-34、および24に記載の物質を含む電気的導電性物品。

42. 接着剤、粘着物、インク、塗料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項19-23および25-30に記載の物質を含む電気的導電性液体。

43. 乳化重合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

44. 請求項31に記載の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する電界発光層を含有する導電性ホール-インジェクティング(hole-injecting)電極を含有するフレキシブルな発光ダイオード。

45. さらに、1.1以下の仕事関数を有する、電子注入コンタクト(electron-injecting contact)を含有する、請求項44に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

46. さらに導電性ホール-インジェクティング電極のコンタクトを保持するフレキシブルなポリマーを含有する請求項45に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

国際調査報告		International Application No. PCT/JP91/00147
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC01 H01S 1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELD OF SEARCHED		
Minimum documentation searched (Minimum 1 page followed by classification symbols)		
U.S. : 223/266, 511; 223/266, 511		
Documentation searched (Minimum 1 page followed by classification symbols)		
Documents that have been searched during the international search (name of date base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	References to claims (in)
Y	U.S.A. 4,521,487 (CAMERON) as at 22 July 1990 See column 1, line 24-24	1-13 & 25-29
Y	U.S.A. 5,011,161 (CAMERON) 11 June 1990 See column 1, line 25 - Column 4, line 40	1-20, 23-29 & 43
Y	U.S.A. 5,072,430 (BUTTEN ET AL) March 1991 See column 1, line 25-29	1-20, 23-29
Y	U.S.A. 5,079,890 (BUTTEN ET AL) 27 January 1991 See column 1-4	1-20, 23-29 & 43
Y	U.S.A. 5,088,241 (CAMERON) ET AL 14 April 1991 See column 2-4	1-20, 23-29 & 43
Y	U.S.A. 5,144,643 (CAMERON) PAPER 22 September 1990 See Abstract	1-16 & 24-29
Y	U.S.A. 5,153,041 (WONG ET AL) 23 July 1992 See Column - 5	1-10, 24-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Doc C. <input type="checkbox"/> See patent family issues.		
Based on the following documents: 1. Documents published in the patent office of the country of origin or in the patent office of the country of the applicant. 2. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 3. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 4. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 5. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 6. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 7. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 8. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 9. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative. 10. Documents published in the patent office of the country of the applicant or in the patent office of the country of the applicant's representative.		
Date of the actual submission of the international search		Date of mailing of the international search report
11 AUGUST 1991		30 SEP 1991
Name and mailing address of the Applicant		Authorized officer
PCT/JP91/00147		ANTHONY ALLEN
Portland, ME, U.S.A. 04101		Telephone No. (707) 260-3610
Form PCT/ISA/110 (second sheet) (July 1991)		

国際調査報告		International Application No. PCT/JP91/00147
Box 1 Observations where results (claim) were found unacceptable (Continuation of Box 1 of Doc (200))		
The International Search Report has not been established in respect of claims other than Article 1(2)(a) for the following reasons:		
1. <input type="checkbox"/> Claim No. 1: Because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:		
2. <input type="checkbox"/> Claim No. 2: Because they relate to parts of the international application that do not comply with the procedural requirements to meet an intent that an international search report be carried out, specifically:		
3. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos. 31, 40, 41, 42, 44, 45, 46: Because they are dependent claims and are not defined in accordance with the second and third sentences of Rule 4.4(a).		
Box 2 Observations where only of importance is lacking (Continuation of Box 2 of Doc (200))		
The International Searching Authority found multiple inventions in the international application, as follows:		
1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, the international search report covers all inventions claimed.		
2. <input type="checkbox"/> As all unsearchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.		
3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, the international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. 1.		
4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention set out in the claims; it is covered by claims Nos. 1.		
Remarks on Prior Art: <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
No protest accompanied the payment of additional search fees.		
Form PCT/ISA/210 (Continuation of Box sheet) (July 1991)		

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 800,559  
 (32)優先日 1991年11月27日  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, L, K, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, US

(72)発明者 ヒーガー, アラン ジェイ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93103  
 サンタ バーバラ, ラス アルトゥラス  
 ロード 1042

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)10月12日

【公表番号】特表平6-508390

【公表日】平成6年(1994)9月22日

【年通号数】

【出願番号】特願平5-500859

【国際特許分類第6版】

C08G 73/00 NTB

C08L 79/00 LQZ

H01B 1/12

5/16

【F I】

C08G 73/00 NTB

C08L 79/00 LQZ

H01B 1/12 G

5/16

特許補正書

平成11年5月19日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成5年特許願第500859号

2. 補正をする者

住所 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111 サンタ バーバラ、  
オーバーパス ロード 5375

名称 ユニアクセス コーポレーション

3. 代理人

住所 〒540-6013 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号  
クリスタルタワー15階氏名 (7828) 齊藤 山本 秀茂  
電話(大阪) 06-6949-3910

4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の名称

請求の範囲を明細のとおり補正します。

## 請求の範囲

1. 効率的にプロトン化し得る量のプロトン酸と混合される、フィルムを形成し得る量の分子量のポリアニリンを含有する導電性高分子組成物であって、該プロトン酸は、非塩性または弱酸性有機酸、該化ポリマーまたはオリゴマーまたはそれらの混合物に溶解し、約 $10^{-4}$  S-cm $^{-1}$ より高い導電率を有するポリアニリンと複合体を形成するように、官能化された対イオンを含有する、組成物。

2. 有機酸塩、バルクポリマー、およびそれらの混合物より選択される有機酸塩をさらに含有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物であって、該基材がそれ自身 $10^{-4}$  S-cm $^{-1}$ より低いバルク導電率およびより小さい導電率を有する、組成物。

3. 前記基材が、非塩性または弱酸性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

4. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解する溶液を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

5. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解するバルクポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

6. 前記基材が、官能化された対イオンが溶解するバルクポリマーおよび酸塩の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

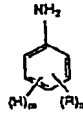
7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前記ポリアニリンおよび前記官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む塗膜を含有するマイクロ膜を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $10^{-4}$  S-cm $^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化されたプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $3 \times 10^{-4}$  S-cm $^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化されたプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前記ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの重合によって得

型されるおおよそ10,000より大きい置換基平均分子はを有するポリアニリンである。  
請求項2に記載の導電性高分子組成物:



ここで:

nは0から4の整数;

mは1から5の整数で、ただしnおよびmの合計は5;

Rは同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり;または、任意の2つのR置換基が一緒になって、アリレンまたは3, 4, 5, 6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルケニレン基であり、該環は一つまたはそれ以上の置換、置換、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二つのヘテロ原子を含有し得る。

11. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、前記mが5に等しくおおよそnが0である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

12. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから導出され、前記nが0より大きい、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

またはそれ以上の置換、置換、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二つのヘテロ原子を含有し得る、例えばオキフェニル、ピロリル、フラニル、ピリジニルであり;または、多数のA単位が附加したポリマー骨格。

R\*は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり;または、任意の2つのR置換基が一緒になって、3, 4, 5, 6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルケニレンまたはアルケニレン基、またはそれらの組合であって、該環は、1つまたはそれ以上の置換、置換、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二つのヘテロ原子を含有し得る。

14. Aがスルホン酸である、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

15. m\*が4であり、およびn\*が1であり、および対イオンがR\*を含有し、ここでR\*は同一かまたは各存在ごとに異なり、2からおよそ14までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシかまたは、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルである、式V11を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

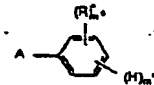
16. ポリアニリン、および、スルホン酸HOSO<sub>3</sub>-R<sub>1</sub>、ここでR<sub>1</sub>は、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、4-ドデシルベンゼン、(G.D)-10-カンファニル、エチルベンゼン、0-ブシジニル、0-クロロベンゼン、ヒドロキシベンゼン、トリクロロベンゼン、1-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ニトロトルエン-2、ジニトロフタレン、4-ニトロトルエン、および1-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アミノ-1-エタンからなる群から選択される;およびC<sub>6</sub>F<sub>17</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および6から9重量パーセントの量で結晶性アニリンと複合体を形成し、およ

13. 前記プロトン数が式V1-V11である、請求項13に記載の導電性高分子組成物:



VI

または



VII

ここで:

Aはスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

n\*は0から5の整数;

m\*は1から4の整数で、ただしn\*およびm\*の合計は5;

R\*は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、5からおよそ20までの炭素原子を有するもの;または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの;または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル;または、置換された、または置換されていない3, 4, 5, 6または7員環の芳香族または脂環式炭素環であって、該環は、1つま

そ10\*5-mと同じか、それより大きな導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上のホスホン酸を含有する、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、6から9重量パーセントの量で結晶性アニリンと複合体を形成するドデシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ10\*5-m\*と同じかまたはそれより大きな導電率を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルヒドロキシフェノール、4-(tert-ブチル)フェノール、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、メチル-tert-ブチルフェノール、エチル-tert-ブチルフェノール、n-ヘキシル-tert-ブチルフェノール、エチル-ドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドデカノール、次の化学式のエトキシレート

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH、ここでn=10-14、m=1, 2, 3, 4, 5, 2+10, 2+10-12、n=3; 1+5, 2+2; ポリ(オキシ-1,2-エタンジール)、アルファ(ノニルフェノキシ)-ω-ヒドロキシ、および硫酸アルキルアルコールエトキシレートアンチモニウム塩からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。

19. 前記基剤が、溶解状態または該状態のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記基剤が、付加物に該状態および/または可塑剤を含有する、請求項19に記載の導電性高分子組成物。

21. 前記基剤が有塩状態である、請求項20に記載の導電性高分子組成物。

22. 前記基剤が約12より小さい導電率を有し、ここで、該基剤がおよそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、置換、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および置換アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、置換炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブ

ロモノバルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、スチレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択され、請求項 2 に記載の重合性高分子組成物。

23. 炭素置換基が、ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノルフェノール、4-デシルレゾルシノール、6-(*tert*-ブチル)フェノール、3,6-ジ(*tert*-ブチル)-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,6-ジメチルフェノール、メチルトールエンスルホン酸、ニチロトルエンスルホン酸、8-ヘキシルトールエンスルホン酸、エチルデシレンベンゼンスルホン酸、イソプロピルアルキルアリールスルホン酸、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエキシー  
 $\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $(\text{OC}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , ここで  $n=0-14$ ,  $m=1, 2$ ;  $n=6-8$ ,  $m=1, 0$ ;  $n=0-12$ ,  $m=3$ ;  $n=6-8$ ,  $m=2$ ; ポリ(オキシ-2-ナフチル), アルファ(ニルフェノキシ)-ω-ヒドロキシ、および硫酸アルキルアリールエトキシシリートアモニウム塩からなる群から選択される。請求項2に記載の薬用性質を示す組成物。

2.4. 既記ポリマーが、ポリエチレン類、インタクテックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（エチルビニルエーテル）、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ビニル共重合体類、ポリ（炭化ヒドロ）、エチレン-ポリプロピレン共重合体類、ポリノキサン、ポリスルホン、ポリカーボネート類、ポリ（エチレンテレフタレート）、アクリロニリルのホモ重合体類および共重合体類、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ナイロン11、ナイロン8、ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン4.6、非晶質ナイロン、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルブタジエン）、およびポリ（ビニルピリドン）からなる群から選択される。請求項5に記載の電活性高分子組成物。

25. 酢酸銅塩が、およそ  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  より大きい塩酸率を含し、485から675nmのスペクトル範囲で10%より大きい吸光度率を有する、透明液体に固体化し得る、前項19に記載の導電性高分子組成物。

26. 前記基材が、融解状または板状のオリゴマーあるいはポリマーを含むす

6. 請求項25に記載の導電性高分子組成物。

27. 前記基剤が、脂肪族環および/または可塑剤を含有する、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

28. 前記基剤が、炭素、および、該炭素または被炭のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項25に記載の導電性高分子組成物。

29. 飼料塩基が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、炭化水、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および置換脂肪アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四環化炭素、一置換炭酸、クロロホルム、プロピホルム、ジシロホルム、モルブリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカとドデカナフテン、ステレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジルアルコール、エポキシ類、およびアクリレート類からなる群から選択される、前記項28に記載の電荷を有する分子種化合物。

30. 合成したプロトン酸が約22と等しいかまたはそれより小さい解電率を有下液体であり、荷記プロトン酸が基材として十分に通している。図表例25に荷記の導電率高分子組成物。

3.1. ポリアニン、および、該ポリアニンと複合体を形成する官能化した  
 プロトン酸を含有し、およそ10<sup>-5</sup>モル/lと等しいかまたはそれより大きい濃度  
 率および195から475nmのスペクトル範囲で60%より大きい吸収透過率を有する、  
 請求項1-1.8に記載の導電性高分子物質。

32. およそ  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$  より大きい誘電率および415から675m $\mu$ のスペクトル  
範囲で60%より大きい相対透過率を有する、請求項2に記載の誘電性高分子組成  
物。

33. 475から675nmのスペクトル範囲で90%より大きい透過率を有する、請求項32に記載の導電性ポリマー。

3.4. 少なくとも $10^5\text{-cm}^{-1}$ の導電率を有し、ポリアニリンおよび(LD)-10-カンフェースルホン酸を含有する、請求項33に記載の導電性ポリマー。

35. 以下の工程（aおよびb）を含む、導電性高分子物品の形成方法：

a. ポリアニリン、22より小さい誘電率を有する炭状有機物膜、および必要に応じて18"5- $\mu$ m"より小さい誘電率を有する基材ポリマーを含有する基材、および、前記炭状および前記炭状膜においたポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する、溶媒の形成工程；および

② 改定後から所望の物品の作成後または同時に該函館から前記客席の全額または一部を除去する工程。

36. 以下の工程 (a および b) を包含する、導電性高分子物質の形成方法：  
a. 4リアニン、22より小さい解電率を有する強状有機モノマーの置換基  
および、該基に溶解する官能化したプロトン陰を含有する電液の形成工程；お  
よび

b. 試験液から所取の物品の作成後または同時の試験液中でのモノマーの重合  
 工程

37. 以下の工程（とおよびり）を包含する、溶液からの導電性高分子物品の  
形成方法：

g. ポリアニリン、2%より小さな荷電率を有する陰極、および、該陰極および基材ポリマーおよび一つまたはそれ以上のバルク基材ポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する陰極の形成工程; および

b. 該樹脂から該樹脂の全部または一部を除去し、該導電性高分子物品を生産する工程。

38. 以下の工程 (a および b) を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン。被添付ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーに溶解する官能化したプロトン受容質を含有する溶液の形成工程；  
および

b. 該団体物品を借るための貸子ノマーの重合17和。

39. 以下の工程（aおよびb）により、基材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法：

g. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された融解時のポリマー系材中で十分に混合された可酸化したプロトン輸送剤を含有する組成

物の値段工程：および

り、該実験物の既体化に類、

40. 要求項 31-34 に記載の透明電極を含む発光ダイオード。

41. ファイバー、ロッド、プロファイル、フィルム、コーティング、紙、コンテナ、包装、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-18、21-34、および24に記載の物質を含む電気的絶縁体作品。

42. 接着剤、粘着剤、インキ、塗料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項19-23および25-30に記載の位置を含む電気的保護性層材。

4.8. 乳化系合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

44. 請求項31に記述の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する電界発光層を含有する導電性ホール-インジェクティング(hole-injecting)電極を含有するフレキシブルな発光ダイオード。

4 G. さらに、4.8より小さい仕事関数を有する、電子注入コンタクト (electron-injecting contact) を含有する、請求項44に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

46. さらに導電性ボールインジェクティング電極と接しているフレキシブルなポリマー支持体を含有する請求項45に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**